COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE II

CRISTALLOGRAPHIE PHYSICO-CHIMIQUE

PAR

R. GAY
Professeur à la faculté des Sciences
de Bordeaux



PARIS
GAUTHIER-VILLARS, EDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins, 55

Livre I

CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE

253 pages, nombreuses figures - 1959 - 2.900 F

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE II

CRISTALLOGRAPHIE PHYSICO-CHIMIQUE

COURS DE CRISTALLOGRAPHIE

LIVRE II

CRISTALLOGRAPHIE PHYSICO-CHIMIQUE

par

R. GAY

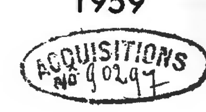
*Professeur à la Faculté des Sciences
de Bordeaux*





GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE
55, Quai des Grands-Augustins
PARIS - VI

1959





CHAPITRE PREMIER

NOTIONS DE THERMODYNAMIQUE CRISTALLINE

A - ÉNERGIE DE STRUCTURE

1 - FORCES DE LIAISONS - FORCES DE RÉPULSION

Le cristal est un édifice formé d'atomes, liés entre eux par des forces variées ; celles-ci sont cataloguées en forces de Van der Waals (faibles, à distance relativement grande (3 - 4 Å environ), forces hétéropolaires ou ioniques, forces homopolaires métalliques et forces homopolaires covalentes (fortes, à distance relativement courte); quelle que soit leur nature ce sont des forces centrales.

Chaque atome peut donc être considéré comme le centre de champs de forces de liaison, isotropes ou anisotropes (dirigées), qui suivent une loi en $\frac{1}{r^{n+1}}$ (1). r est la distance au centre de l'atome, n un exposant suivant la nature de la force (n = 1 pour les forces ioniques).

A ces champs de force sont liés des champs de potentiel en $-\frac{1}{r^n}$; ce sont des potentiels de liaison ; ils croissent à mesure que l'on s'éloigne des positions atomiques (centres des atomes).

Mais les atomes ne peuvent s'interpénétrer : on peut en première approximation, représenter les atomes par des sphères qui se touchent et comparer leur impossibilité de s'interpénétrer à un contact élastique par un champ de forces répulsives ayant pour centre les atomes ou par un champ de potentiel en $+\frac{1}{r^m}$ très rapidement

(1) Les forces covalentes sont des forces dirigées : elles sont donc fonction non seulement de r, mais de la direction θ : f (r, θ). Les liaisons métalliques et les liaisons ioniques et même les forces de Van der Waals sont dans beaucoup de cas partiellement dirigées (polarisées), mais en première approximation, on peut les représenter par f (r).

croissant à mesure que l'on se rapproche du centre de l'atome ; il faut supposer que l'exposant m est élevé ($5 < m < 12$), pour traduire le "contact élastique". Ainsi les forces répulsives sont pratiquement négligeables sauf pour les atomes au contact ou presque au contact, elles deviennent rapidement énormes dès que les sphères atomiques sont comprimées l'une contre l'autre.

Les atomes se trouvent donc soumis à un potentiel total qui est la somme des potentiels de liaison des atomes qui les environnent et des potentiels répulsifs des atomes au contact ou presque au contact.

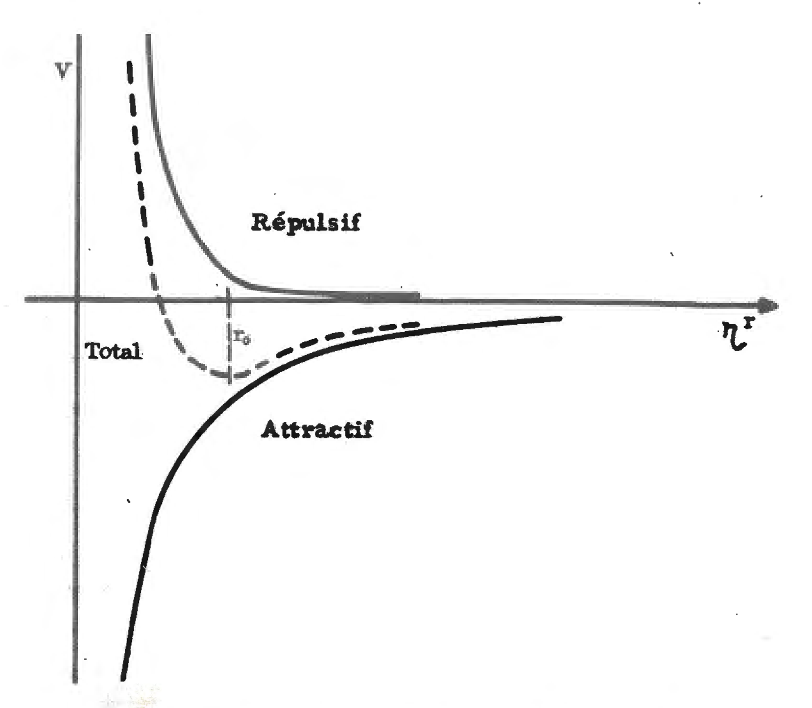


Fig. 1. - Variation du potentiel d'un système de 2 ions Na^+ et Cl^- en fonction de leur distance r.

Prenons l'exemple théorique de 2 ions isolés monovalents de signes contraires et calculons le potentiel attractif en $-\frac{e^2}{r}$ et le potentiel répulsif en $+\frac{k}{r^{10}}$. Le potentiel total passe par un minimum lorsque les deux ions sont à une distance r_0 : r_0 est la distance d'équilibre des deux ions, qui forment alors une molécule neutre. Si l'on assimile les ions à des sphères, r_0 représente la distance des centres des atomes sphériques et est égale par définition à la somme des rayons des deux sphères ioniques.

Calculons cette valeur r_0. Le potentiel total étant :

$$V = \frac{k}{r^m} - \frac{e^2}{r}$$

Le minimum aura lieu pour $r = r_0$, lorsque $\frac{\partial V}{\partial r} = 0$

$$\frac{\partial V}{\partial r} = -\frac{mk}{r_0^{m+1}} + \frac{e^2}{r_0^2} = 0$$

$$r_0 = \left(\frac{mk}{e^2}\right)^{1-m}$$

La valeur de ce potentiel minimum est : $V_0 = \frac{e^2}{r_0}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$

On remarquera que si $m = 10$, le potentiel répulsif ne contribue que pour 10 % au potentiel total.

Pour une molécule : $Na^+ Cl^-$

$$e = 4{,}8.10^{-10}\ \text{c.g.s.},\ r_0 = 2{,}6\ \text{Å} = 2{,}6\ 10^{-8}\ \text{cm}$$

$m = 10$; on calculera : $Vo = 8\ 10^{-12}$ ergs, ou $\frac{8.10^{12}}{1{,}6\ 10^{12}} = 5$ électrons volts, ou 114 kcal/mol. (voir p.36).

Si on prend l'abscisse du minimum comme origine, et si x est l'écart de r à cette valeur, la courbe V (x) est de la forme :

$$V(x) = c\,x^2 - g\,x^3 - f\,x^4$$

Au voisinage immédiat du minimum, V (x) a une allure parabolique : c est appellée <u>constante des forces</u>. Le terme en x^3 traduit l'asymétrie de la courbe, le terme en x^4 son évasement pour les valeurs suffisamment grandes de x.

2 - ÉNERGIE RÉTICULAIRE (Lattice energy énergie de structure)

CONSTANTES DE MADELÜNG ET DE BORN

Le calcul de l'énergie potentielle d'un atome du cristal, environné de l'essaim tripériodique des atomes, s'inspire de la même méthode. Le potentiel sera égal à la somme algébrique des potentiels de liaison de chacun des atomes environnants, et des potentiels répulsifs des atomes au contact. Mais on ne connait pas en général la loi en $\frac{1}{r^m}$ qui régit ces potentiels : le calcul ne peut donc être envisagé que dans le cas des cristaux ioniques typiques. Il n'a été fait complètement que pour les structures ioniques les plus simples. Par exemple, pour les structures du type Na Cl (voir livre I, 2e partie). Nous allons le détailler dans ce cas.

a) Calcul du potentiel électrostatique de liaison

Un ion Na^+ est entouré de 6 voisins Cl^- : potentiel attractif : $-\frac{6 e^2}{r_o}$

Puis par 12 voisins Na^+ à la distance $r_o \sqrt{2}$: potentiel répulsif : $+\frac{12 e^2}{r_o \sqrt{2}}$

Puis par 8 voisins Cl^- à la distance $r_o \sqrt{3}$: potentiel attractif : $-\frac{8 e^2}{r_o \sqrt{3}}$

Puis par 6 voisins Na^+ à la distance $r_o \sqrt{4}$: potentiel répulsif : $+\frac{6 e^2}{2 r_o}$

Etc...

Le potentiel de liaison sera de la forme

$$V_1 = \frac{e^2}{r_o} \left(-\frac{6}{\sqrt{1}} + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{6}{\sqrt{4}} - \ldots\right)$$

On posera :

$$-\mu = \frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \ldots$$

$$V_1 = -\mu \frac{e^2}{r_o}$$

μ est la constante de Madelùng.

C'est la somme des termes alternativement positifs et négatifs d'une série peu convergente. Evjen a donné une méthode qui permet de calculer rapidement cette somme.

b) Le potentiel de répulsion élastique sera :

$$V_2 = \frac{k.}{r_o^m} \left(+\frac{6}{\sqrt{1}^m} + \frac{12}{\sqrt{2}^m} + \frac{8}{\sqrt{3}^m} + \frac{6}{\sqrt{4}^m} \ldots\right)$$

On posera $B = k \left(+ \frac{6}{\sqrt{1}^m} + \frac{12}{\sqrt{2}^m} \ldots \right)$

$$V_2 = \frac{B}{r_o^m}$$

B est la constante de Born.

c) On écrit :

$$V = \frac{-\mu e^2}{r_o} + \frac{B}{r_o^m}$$

La distance r_o correspond à : $\frac{\partial V}{\partial r} = 0$, c'est-à-dire à :

$$-\frac{m B}{r_o^{m+1}} + \mu \frac{e^2}{r_o^2} = 0$$

et la valeur minima du potentiel est :

$$V_o = -\mu \frac{e^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{m}\right)$$

V_o représente l'énergie de la liaison d'union Na^+ dans le cristal.

On appelle énergie réticulaire ou énergie de structure la somme des énergies de liaison V_o. S'il y a 2 N ions, l'énergie réticulaire sera : $N V_o$

Pour les structures du type Na Cl, $\mu = 1,7475$, $r_o = 2,8 \ 10^{-8}$ cm.

On trouve par le calcul $\mu \frac{e^2}{r_o} = 206$ kcal/mol.

Les mesures thermodynamiques donnent : $V_o = 183$ kcal/mol. d'où l'on peut calculer l'exposant m du potentiel répulsif : $m \simeq 9$ (1).

3 - PUITS DE POTENTIEL - SURFACE DE POTENTIEL

Le calcul de l'énergie potentielle d'un ion Na^+ peut être fait pour toutes les positions x y z à l'intérieur du cristal. Les positions d'équilibre des ions Na^+ seront marquées par un minimum accusé de V : c'est ce que l'on appelle un puits de potentiel, et une position minimale - le même calcul peut être fait pour l'ion Cl^-. Dès lors, on peut effacer en quelque sorte la structure et considérer la fonction de potentiel des ions + ou celle des ions - avec leurs puits de potentiel et les barrières de potentiel qui séparent ces puits.

Il est peu commode de se représenter les variations d'une fonction tridimensionnelle ; aussi préfère-t-on en calculer les "sections", c'est-à-dire les valeurs au niveau d'un plan atomique. On établit ainsi

(1) Il est possible de calculer indépendamment m à partir des mesures de compressibilité : si $\chi = \frac{-1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)$ est le coefficient de compressibilité à 0°K, $m = 1 + \frac{18 r_o^4}{\chi e^2 \mu}$. Pour Na Cl, $\chi = 3,3.10^{-12}$ cm²/dyne, on calcule m = 9,4.

des <u>surfaces de potentiel</u> qui représentent les variations de V sur ce plan atomique.

Malheureusement, ce calcul n'est possible que dans le cas de structures, typiquement ioniques et très simples (types Na Cl, Cs Cl, Zn O, ZnS) ; on ne peut donc pas calculer une surface de potentiel ; il nous sera commode cependant d'en essayer une représentation:

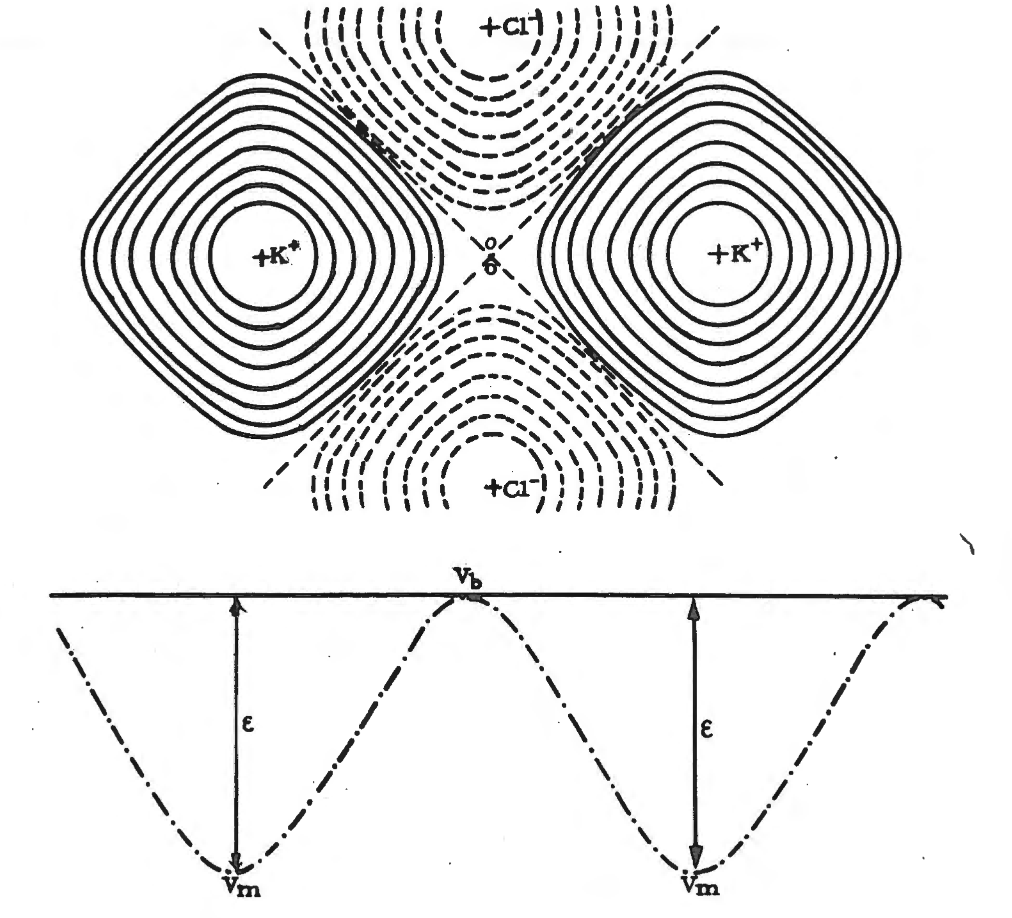


Fig. 2. - Surface de potentiel au niveau d'un plan situé à $\frac{1}{2}$ a_o au-dessus du dernier plan (001) d'un cristal de K Cl. Coupe selon la droite K^+ K^+.

a) On ne connaît pas la surface de potentiel, mais l'on connaît les positions minimales (des puits de potentiel) et l'on peut dans certains cas connaître la "profondeur" de ces puits. C'est la différence des niveaux d'énergie entre le "fond" d'un puits V_m et la "crête d'une barrière" V_b.

b) Pour chasser un atome de sa position minimale et le faire passer dans la position minimale voisine, il faut lui donner l'énergie $\varepsilon = V_b - V_m$. Pour qu'un atome <u>diffuse</u> à travers le cristal, il faut donc que l'agitation thermique lui communique à chaque saut cette énergie ε : <u>c'est l'énergie d'activation de diffusion</u>. Le coefficient de self-diffusion est fonction de cette énergie d'activation $D = D_o\, e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}}$ et permet de l'évaluer (voir p.39).

c) Nous ne connaissons pas la forme de ces puits de potentiel, mais nous pouvons calculer approximativement la courbure de voisinage du minimum, en l'assimilant à un paraboloide $V = c\, x^2$ et, en considérant que l'agitation thermique fait osciller l'atome isotropiquement autour de sa position minimale, on peut calculer l'écart moyen $\bar{x}$ des atomes par rapport à cette position. Or le coefficient de dilatation thermique permet d'évaluer $\frac{\Delta \bar{x}}{\Delta T}$ et par conséquent de calculer c. <u>C'est la constante des forces</u>.

B - RAPPEL DE THERMODYNAMIQUE

1 - PREMIER PRINCIPE (Équivalence chaleur-énergie)

Fonctions thermodynamiques

a) <u>On définit l'énergie interne $\mathcal{U}$</u> du cristal par la relation suivante

(1) $$C_v = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}\right)_v \text{ ou } \mathcal{U} = \int_0^T C_v\, dT + \text{constante}$$

c_v est la chaleur spécifique à volume constant. L'intégrale représente l'énergie de vibration thermique.

Une conséquence de la théorie quantique est que, même au 0°K, il subsiste une légère agitation des atomes - l'énergie au point zéro s'exprime par $\frac{1}{2}\, h\nu_o$ (h constante de Planck, ν_o fréquence caractéristique).

<u>La constante est formée de l'énergie réticulaire (V_o du calcul précédent) et de l'énergie au point zéro</u>.

Le plus souvent, on ne calcule que des variations d'énergie interne.

(2) $$\Delta\mathcal{U} = C_v\, \Delta T = \Delta Q$$

ΔQ est la chaleur fournie pour élever la température du cristal de ΔT, c'est-à-dire pour augmenter l'agitation thermique du cristal. Si

le seul travail est celui des forces de pression la variation d'énergie interne sera :

(3) $$\Delta \mathcal{U} = \Delta Q - p \Delta v = T \Delta S - p \Delta v$$

S est la variation de l'entropie S (voir p. 13).

La fonction $\mathcal{U}$ s'emploie lorsque S et v sont les variables. Si la transformation, qui met en jeu le travail, est adiabatique ($\Delta Q = 0$)

$$\Delta \mathcal{U} = -p\, d\, v$$

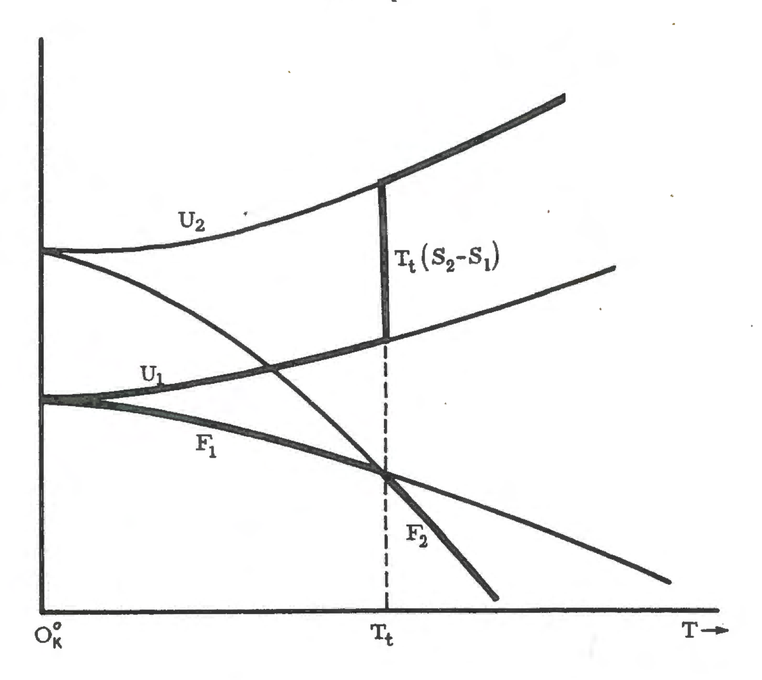


Fig. 3. - Variation de l'énergie interne d'un système passant d'un état à un autre à la température T_t.

Au contraire, si Δv est nul :

(2') $$\left(\frac{\Delta S}{\Delta T}\right)_v = \frac{1}{T}\,\frac{\Delta \mathcal{U}}{\Delta T} = \frac{1}{T}\, C_v$$

représente alors la variation de l'entropie en fonction de la variation de la température.

a') On adjoint à cette fonction l'<u>énergie libre F</u>, définie par la relation :

(4) $$\Delta F = \Delta \mathcal{U} - \Delta Q = \Delta \mathcal{U} - \Delta (T S);\ \text{d'où } F = \mathcal{U} - Q = \mathcal{U} - T S$$

C'est la part d'énergie interne qui est transformée en travail. L'autre part est transformée en chaleur, d'après (3) :

(5) $$\Delta F = T \Delta S - p \Delta v - T \Delta S - S \Delta T = - p \Delta v - S \Delta T$$

On emploie la fonction F, lorsque les variables sont v et T.

D'après le principe du travail maximum, <u>une espèce minérale est stable lorsque son énergie libre F est minima</u> (fig. 3).

Le diagramme ci-contre montre comment, lorsque deux états 1 et 2 sont possibles, 1 est stable au-dessous de la température de transition, 2 au-dessus : $F_1 < F_2$ pour $T < T_t$, $F_2 < F_1$ pour $T > T_t$, mais $U_1 < U_2$.

A la température de transition T_t, le changement de structure correspond à une augmentation de l'énergie réticulaire. La différence $\mathcal{U}_2 - \mathcal{U}_1 = T_t (S_2 - S_1)$ <u>est la chaleur latente</u> de transformation. L'absorption de cette chaleur latente se traduit par une augmentation d'entropie.

b) <u>On définit l'enthalpie H</u> par la relation suivante :

(6) $$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \text{ ou } H = \int^T C_p\, d\, T + \text{constante}$$

C_p est la <u>chaleur spécifique à pression constante</u>, donc à volume variable. La chaleur fournie à un corps pour élever sa température de 1°, à pression constante, s'accompagne d'un travail p dv

(7) $$C_p = C_v + p \frac{\partial v}{\partial T} \text{ (1) ou encore } \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T}\right)_v + p \frac{\partial v}{\partial T}$$

Ce travail est faible dans le cas des solides, parce que la dilatation thermique est petite ; aussi c_p est peu différent de c_v (la différence est de quelques pourcents).

La fonction H est définie par :

(8) $$H = \mathcal{U} + p v$$

En fait, on ne calcule que des variations d'enthalpie

(9) $$\Delta H = \Delta \mathcal{U} + p \Delta v + v \Delta p$$

d'après (3) :

(10) $$\Delta H = T \Delta S - p \Delta v + p \Delta v + v \Delta p = T \Delta S + v \Delta p$$

La fonction H s'emploie lorsque S et p sont les variables.

(1) On mesure en général C_p et on déduit C_v par cette relation ou par la relation équivalente : $C_p - C_v = \frac{\alpha^2}{\chi} v\, T$, α = coefficient de dilatation thermique, χ = coefficient de compressibilité.

b') On adjoint à l'enthalpie, l'<u>enthalpie libre G</u> définie par la relation :

(11) $G = H - T\,S$ ou encore $\Delta G = \Delta H - \Delta Q$

d'après (9) :

$$\Delta G = T\,\Delta S + v\,\Delta p - T\,\Delta S - S\,\Delta T$$

(12) $$\Delta G = v\,\Delta p - S\,\Delta T$$

Le principe du travail maximum s'applique naturellement aussi à l'enthalpie libre.

c) <u>Entropie</u> : Ces quatre "fonctions d'état" ΔU, ΔF, ΔH, ΔG sont des différentielles totales exactes. Ceci nous permet de trouver des relations intéressantes.

(3) donne $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$ (13)

(5) donne $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = +\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$ (14)

(10) donne $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = +\left(\frac{\partial v}{\partial S}\right)_P$ (15)

(12) donne $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ (16)

$\frac{\partial v}{\partial T}$ est une quantité mesurable si $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$ est <u>le coefficient de dilatation thermique (en volume)</u>, il en résulte d'après (16) que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \alpha\,v$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$ se ramène aussi à des valeurs mesurables :

en effet : $$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\alpha}{\chi v}$$

χ est le <u>coefficient de compressibilité</u> : $\chi = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

par conséquent, d'après (14) :

(18) $$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \frac{\alpha}{\chi}$$

Ces relations nous permettent de calculer la variation d'entropie d'une transformation isotherme :

(19) $$(\Delta S)_T = \left(\frac{\Delta S}{\Delta p}\right)_T + \left(\frac{\Delta S}{\Delta v}\right)_T = \alpha\left(\frac{1}{\chi} - v\right)$$

La relation (5), à volume constant donne : $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ la relation (14), à pression constante donne : $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$

D'où les <u>relations de Gibbs-Helmoltz</u>, tirées de (4) et (11) :

(20) $$\begin{cases} U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \end{cases}$$

2 - DEUXIÈME PRINCIPE : Entropie et intégrale de Clausius, reversibilité et irreversibilité

Un système qui évolue réversiblement suivant un cycle de Carnot (le long d'une isotherme $T_2 + \Delta T = T_1$ en produisant un travail $\int p\,dv = \mathcal{T}_1$; le long d'une adiabatique en produisant un travail

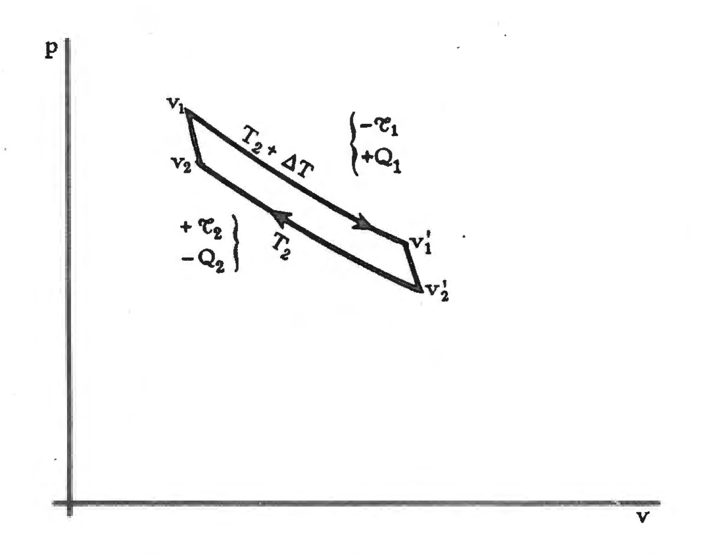


Fig. 4. - Cycle de Carnot élémentaire

$-\Delta U = -c_V\,\Delta T$: puis le long d'un isotherme T_2 en absorbant un travail $\int p\,dv = +\mathcal{T}_2$ et qui revient à l'état initial le long d'une adiabatique en absorbant un travail $+\Delta U = +c_V\,\Delta T$), <u>a produit</u>, durant le cycle, un travail $-\Delta\mathcal{T} = \mathcal{T}_2 - \mathcal{T}_1$.

C - SIGNIFICATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE-LOI DE BOLTZMANN

Le sens physique de la fonction d'état S est beaucoup moins clair que celui des autres fonctions d'état, énergie interne par exemple. Il est expliqué d'une façon satisfaisante par le mécanisme statistique (Boltzmann, Planck).

1 - ÉTATS MICROSCOPIQUES

Lorsqu'on regarde à l'échelle moléculaire un ensemble de molécules, chaque molécule se trouve à un moment donné à un certain "état" microscopique ; aucune de ces molécules ne peut conserver le même état longtemps : on ne peut pas définir le nombre de molécules d'un état donné, mais on peut définir la probabilité de cet état.

On admet avec Planck que ces états possibles ne forment pas un "continuum" mais une suite discrète d'états différents.

Soit N le nombre total des molécules (plus généralement de particules : molécules, atomes, ions, électrons, etc... suivant le problème posé).

Du point de vue statistique, il existe une série discrète :

de N_1 molécules possédant l'énergie ε_1
de N_2 molécules possédant l'énergie ε_2
de N_i molécules possédant l'énergie ε_i

ε_i sont les niveaux d'énergie possibles.

$\mathcal{U}$ étant l'énergie interne totale, nous écrivons :

(22) $$N = \Sigma_i \, N_i$$

$$\mathcal{U} = \Sigma_i \, N_i \, \varepsilon_i$$

2 - PROBABILITÉ THERMODYNAMIQUE

La probabilité d'un état ε_i est par définition : $p_i = N_i/N$.

La probabilité π d'un état macroscopique (ou poids statistique) est le nombre de combinaisons possibles des N molécules suivant la loi de répartition des énergies (il s'agit de combinaison et non d'arrangements parce que les molécules sont indiscernables).

Par exemple, si l'état macroscopique ne comprend que deux états $\varepsilon_1 \, \varepsilon_2$

$$N = N_1 + N_2$$

le nombre de combinaisons de ces N molécules, N_2 à N_2 est :

(23) $$\pi = C_N^{N_2} = \frac{N!}{N_1! \;\; N_2!} = \frac{N!}{(N - N_2)! \;\; N_2!}$$

Dans le cas général, si $N_1 \; N_2 \ldots \; N_3 \ldots$ sont les répartitions d'énergie.

(23bis) $$\pi = \frac{N!}{N_1! \;\; N_2! \; \ldots \; N_i! \; \ldots}$$

Les nombres $N, N_1, N_2 \ldots N_i$ sont très grands : on peut appliquer au calcul des factorielles la formule de Stirling.

$$\text{Log } N! \simeq N \text{ Log } N - N$$

d'où :

$$\begin{aligned}
\text{Log } \pi &\simeq (N \text{ Log } N - N) - (N_1 \text{ Log } N_1 - N_1) \ldots N_i \text{ Log } N_i - N_i \ldots \\
&\simeq N \text{ Log } N - [N_1 \text{ Log } N_1 + \ldots N_i \text{ Log } N_i + \ldots] \\
&\simeq N (\text{Log } N - \Sigma_i \; p_i \text{ Log } N_i) \\
&\simeq N [\text{Log } N - \Sigma_i \; p_i \; (\text{Log } N + \text{Log } p_i)] \\
&\simeq N (\text{Log } N - \text{Log } N) - N \; \Sigma_i \; p_i \text{ Log } p_i
\end{aligned}$$

(23ter) $$\text{Log } \pi \simeq N \; \Sigma_i \; p_i \text{ Log } p_i$$

Pour une énergie $\mathcal{U}$ donnée et un nombre N de molécules, il y a différentes répartitions possibles des énergies. L'une d'elles a un poids statistique maximum Π_M. C'est cette "combinaison" qui correspond à l'état thermodynamiquement la plus stable. Π_M est appelée probabilité thermodynamique de l'état macroscopique.

Le calcul des conditions mathématiques de ce maximum est le calcul de Lagrange ; on explicite les conditions :

$$d\pi = 0$$

$$\Sigma \, d \, p_i = 0$$

$$\Sigma \, \varepsilon_i d \, p_i = 0$$

On trouve (24) et (25) :

(24) $$p_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\Sigma_i e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

(β est une constante qui sera déterminée plus loin):

(25) $$\text{Log } \Pi_M = N \text{ Log } (\; \Sigma_i \, e^{-\beta\varepsilon_i} \;) + \beta \, \mathcal{U}$$

3 - ENTROPIE ET PROBABILITÉ THERMODYNAMIQUE - LOI DE BOLTZMANN

La probabilité thermodynamique Π_M est une mesure de l'entropie.

En effet : $T \, d \, S = c_v \, d \, T + p \, d \, v$ d'après (3)

$$d \, S = c_v \frac{d \, T}{T} + p \frac{d \, v}{T}$$

Dans le cas particulier d'un gaz parfait :

$$d\,S = c_v \frac{d\,T}{T} + \frac{R\,T}{v\,T}\,d\,v$$

$$= c_v \frac{d\,T}{T} + R\,\frac{d\,v}{v}$$

$$= \frac{c_v\,d\,T}{T} + R\,d\,(\mathrm{Log}\,v)$$

On introduit la <u>constante de Boltzmann k</u> définie par $R = N\,k$, N étant le nombre d'Avogadro,

$$d\,S = \frac{1}{T}\,d\,\mathcal{U} + N\,k\,c\,(\mathrm{Log}\,v)$$

v est donc proportionnel à N, donc à $\Sigma_i\, e^{-\beta\varepsilon_i}$ (formule 24)

$$d\,S = \frac{1}{T}\,d\,\mathcal{U} + N\,k\,d\,(\mathrm{Log}\left[\Sigma_i\, e^{-\beta\varepsilon_i}\right])$$

En comparant avec la formule (25) :

$$d\,(\mathrm{Log}\,\Pi_M) = \beta\,d\,\mathcal{U} + N\,d\,(\mathrm{Log}\left[\Sigma_i\, e^{-\beta\varepsilon_i}\right])$$

on déduit :

(26) $$\beta = \frac{1}{k\,T}$$

(27) $$S = k\,\mathrm{Log}\,\Pi_M + \text{constante}$$

Cette formule, établie dans le cas particulier des gaz parfaits, est générale. Π_M est un nombre très grand, mais k, la constante de Boltzmann, est très petit.

$$k = 1{,}380\ 10^{-16}$$

Par suite le maximum Π_M est très aigü : en effet, à une entropie légèrement plus faible que celle du maximum, $S_M - \Delta\,S$, correspond un poids statistique π, et :

$$\frac{\pi}{\Pi_M} = e^{-\frac{\Delta S}{k}}$$

est très petit, même si $\Delta\,S$ est petit.

L'état macroscopique qui correspond à la probabilité Π_M est donc très largement dominant sur les autres états possibles ; il correspond à un <u>état thermodynamique stable</u>.

Les formules (24) et (25) s'écrivent maintenant :

(28) $$\mathrm{Log}\ \Pi_M = N\,\mathrm{Log}\,(\Sigma_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}) + \frac{1}{k\,T}\,U$$

(29) $$p_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\Sigma_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

<u>Cette dernière relation est connue sous le nom de Loi de Boltzmann</u>

Le taux des molécules qui possèdent l'énergie ε_i, ou encore la probabilité pour qu'une molécule possède cette énergie, est proportionnelle à $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$.

Elle décroit très rapidement quand ε_i augmente ; elle croit quand T croit. Cette loi a des applications nombreuses, dans des domaines très variés, et nous l'utiliserons souvent.

<u>Lorsque T = 0°K</u>, $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = 0$, $p_i = 0$ quel que soit i.

<u>L'entropie S est nulle</u> : c'est le "troisième principe" (ou théorème de Nernst).

4 - SOMME D'ÉTATS

En mécanique quantique, il est très fréquent que plusieurs états différents (de nombres quantiques différents) correspondent au même niveau d'énergie ε_i. Ce sont des états microscopiques dont nous devons tenir compte dans le calcul de la probabilité thermodynamique. On définit alors le "poids statistique" π_i de l'état ε_i ; et l'on écrit la relation de Boltzmann :

(29 bis) $$p_i = \pi_i\,\frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\Sigma_i\,\pi_i\,e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

$$= \pi_i\,\frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{Z}$$

$Z = \Sigma_i\,\pi_i\,e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ est la <u>somme d'états</u> (1) (Zustandsumme de Planck) la relation (27) s'écrira :

(27 bis) $$S = k\,\mathrm{Log}\,Z$$

Le problème qui se pose alors est celui de la détermination de Z, c'est-à-dire des π_i et ε_i. Les méthodes statistiques pour résoudre ce problème sont quelque peu différentes (statistiques de Boltzmann - Gibbs, de Bose - Einstein, de Fermi - Dirac). On pourra se mettre au courant de ces diverses statistiques dans un ouvrage de thermodynamique.

(1) Encore appelée fonction de partition (Fowler).

CHAPITRE II

CHALEURS SPÉCIFIQUES — CHALEURS LATENTES

A - CHALEURS SPÉCIFIQUES

C'est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme de solide de 1°C. On définit la chaleur spécifique moléculaire, qui correspond à une molécule-gramme du corps cristallisé.

L'énergie que l'on fournit au cristal, sert à accroitre l'agitation thermique des atomes. La plus grande partie de cette énergie est transformée en <u>oscillations</u> (autour de la position d'équilibre ou position minimale) ; dans le cas des cristaux moléculaires, une part de cette énergie est transformée en <u>rotations</u>. Nous ne nous occuperons pas de ce dernier cas.

1 - THÉORIE ÉLÉMENTAIRE

L'énergie interne $\mathcal{U}$ de N oscillateurs harmoniques indépendants, dans un espace à une dimension, serait (d'après Boltzmann) :

$$\mathcal{U} = N\,k\,T$$

$$= \frac{1}{2} N\,k\,T \text{ (cinétique)} + \frac{1}{2} N\,k\,T \text{ (potentielle)}$$

d'où :

$$c_v = \left(\frac{\partial\,\mathcal{U}}{\partial\,T}\right)_v = N\,k$$

A trois dimensions, on obtiendrait (équipartition de l'énergie) :

(30) $$c_v = 3\,N\,k = 3\,R = 5{,}95 \text{ cal/mol.}$$

La chaleur spécifique moléculaire, à volume constant, serait donc voisine de 6, pour tous les cristaux.

La chaleur spécifique moléculaire, à pression constante, serait légèrement supérieure à ce nombre ; en effet :

$$c_p = c_v + p \frac{d\,v}{d\,T} \qquad (7)$$

$$= c_v + \frac{\alpha^2}{\chi} v\,T \text{ (voir note p.9).}$$

Le terme $p \frac{d\,v}{d\,T}$ est variable suivant les cristaux mais toujours petit, de l'ordre de 0,5 à une calorie.

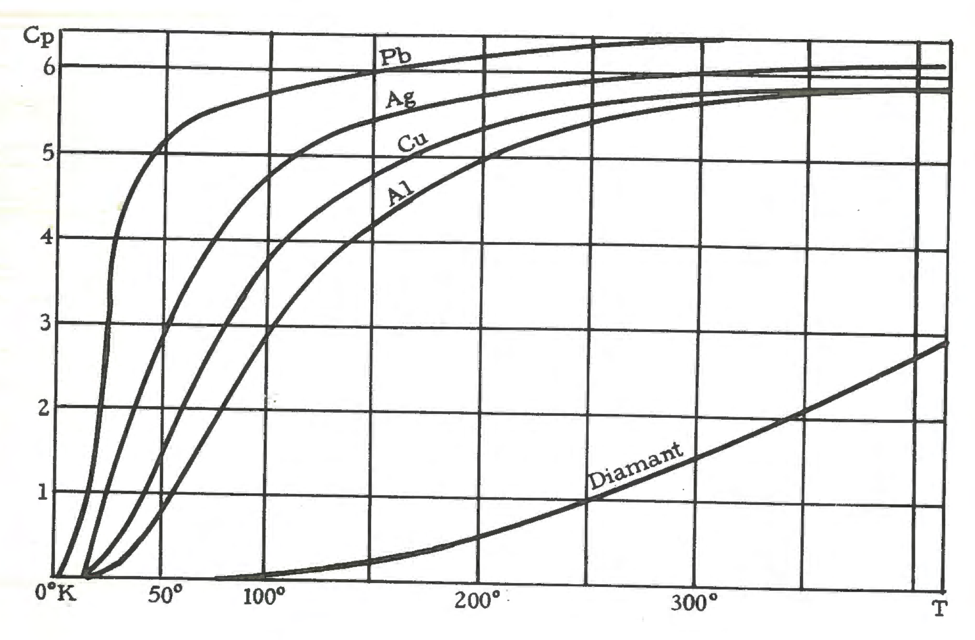


Fig. 5. - Variations de la chaleur spécifique (pression constante) en fonction de T.

On retrouve ainsi la loi expérimentale de Dulong et Petit : la chaleur spécifique (à pression constante), d'un corps cristallisé est généralement voisine de 6,4 calories/mol.

Mais la loi de Dulong et Petit ne s'applique que lorsque la température est suffisamment haute. Les mesures expérimentales montrent en effet que c_p tend vers 0 quand la température tend vers 0°K, qu'elle

croit avec la température de façon plus ou moins rapide et tend asymptotiquement vers 6 cal/mol quand la température s'élève. Les chaleurs spécifiques des éléments légers (bore, carbone) croissent particulièrement lentement.

2 - THÉORIE D'EINSTEIN (1906)

Einstein a appliqué aux cristaux le calcul que Planck avait fait pour expliquer la chaleur spécifique des gaz monoatomiques.

Dans le calcul de Planck, on assimile chaque atome du gaz à un oscillateur harmonique indépendant des autres - Les niveaux d'énergie de ces oscillateurs sont qualifiés.

$$\varepsilon_0 = 0 \qquad \varepsilon_1 = h\nu \qquad \varepsilon_2 = 2\,h\nu \quad \dots \varepsilon_i = i\,h\nu \quad \dots$$

La probabilité pour qu'un oscillateur harmonique possède l'énergie ε_i est proportionnelle à $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ (Loi de Boltzmann). L'énergie qui revient à la fréquence $i\,h\nu$ est $\varepsilon_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, et la part qui revient à cette fréquence pour un oscillateur est :

$$\frac{\varepsilon_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\Sigma_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

l'énergie moyenne de l'oscillateur

$$\overline{U} = \frac{\Sigma_i\, \varepsilon_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\Sigma_i\, e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}$$

$$= h\nu \frac{\Sigma_i\, i\, e^{-\frac{ih\nu}{kT}}}{\Sigma_i\, e^{-\frac{ih\nu}{kT}}}$$

Cette expression est de la forme :

$$\frac{\Sigma\, n\, e^{-nx}}{\Sigma\, e^{-nx}} = -\frac{d}{d\,x}\left(\mathrm{Log}\left[\Sigma_n\, e^{-nx}\right]\right)$$

$$= -\frac{d}{d\,x}\left(\mathrm{Log}\left[\frac{1}{1 - e^{-x}}\right]\right)$$

$$= \frac{1}{e^{+x} - 1}$$

Nous écrirons donc :

$$\overline{U} = \frac{h\nu}{e^{+\frac{h\nu}{kT}} - 1} \qquad (31)$$

et, pour la molécule-gramme du gaz :

$$\overline{U} = N \frac{h\nu}{e^{+\frac{\theta}{T}} - 1}$$

$\theta = \frac{h\nu}{k}$ est appelé température critique du gaz.

La chaleur spécifique du gaz est :

(32)
$$c_v = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} = N h \nu \frac{\frac{\theta_0}{T^2} e^{\frac{\theta_0}{T}}}{(e^{\frac{\theta_0}{T}} - 1)^2}$$

$$= N k \left(\frac{\theta_0}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_0}{T}}}{(e^{\frac{\theta_0}{T}} - 1)^2}$$

Einstein a admis que le cristal était l'analogue à 3 dimensions de l'oscillateur de Planck. D'après le principe de l'équipartition de l'énergie.

(32 bis)
$$c_v = 3 R \left(\frac{\theta_0}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_0}{T}}}{(e^{\frac{\theta_0}{T}} - 1)^2}$$

On peut vérifier que, pour les températures élevées, cette expression tend vers 3 R et que, pour les basses températures ($\frac{\theta_0}{T} \longrightarrow \infty$), elle tend vers 0.

3 - THÉORIE DE DEBYE (1912)

L'expérience ne vérifie pas tout-à-fait la formule d'Einstein qui donne à c_V des valeurs trop faibles aux basses températures. Debye a

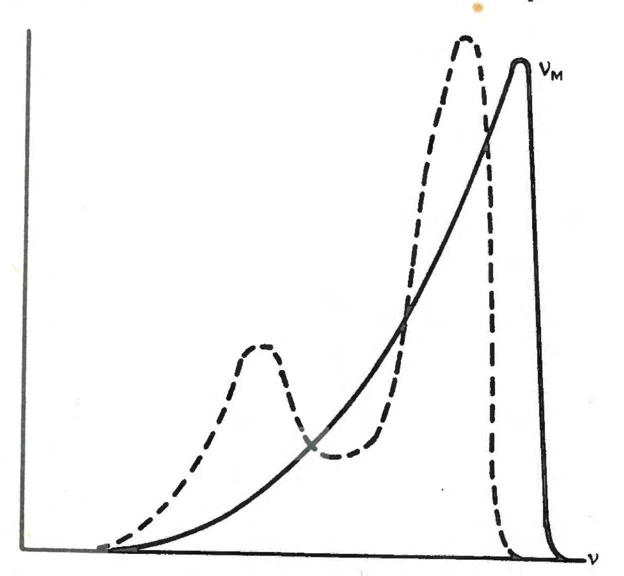


Fig. 6. - Spectre de fréquences de vibrations élastiques d'après Born (traits pleins) d'après Blackmann (traits discontinus).

modifié cette théorie, en supposant que l'atome ne possède pas une seule fréquence, mais une série de fréquences. Le spectre de ces fréquences est précisément celui des ondes engendrées par les oscil-

lations individuelles des atomes qui réagissent les unes sur les autres et provoquent une véritable vibration du réseau (ondes stationnaires). La théorie élastique des vibrations du réseau permet de démontrer qu'il existe une série quasi-continue de fréquences situées dans le domaine des ondes ultrasoniques et que le spectre de fréquence prend fin brusquement pour une fréquence maxima ν_M. On parle des fréquences acoustiques des vibrations du réseau ou des phonons $h\nu$ correspondants à ces fréquences. La formule (31) devient :

(31 bis)
$$\overline{\mathcal{U}} = \Sigma_K \frac{h\nu_K}{e^{\frac{h\nu_K}{kT}} - 1}$$

où ν_K représente les diverses fréquences acoustiques de ces spectres (modes).

En supposant que le spectre est continu, on écrit :

$$\overline{\mathcal{U}} = \int_0^{K_M} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} n(K)\, dK$$

où n (K) est le nombre de modes compris entre ν_K et ν_{K+dK}.

Debye arrive à la formule suivante :

$$\mathcal{U} = 9 R T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_M} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

avec : $\theta_D = \frac{h\nu_M}{k}$ et $x = \frac{h\ \nu}{k\ T}$ $\left(x_M = \frac{h\ \nu_M}{k\ T}\right)$

θ_D est la température caractéristique de Debye pour le cristal.

Par dérivation, on trouve :

$$c_V = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} = 9 R \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_M} \frac{e^x\ x^4}{(e^x - 1)^2} dx$$

Cette formule représente très bien les variations de la chaleur spécifique en fonction de la température. Les résultats expérimentaux figurant c_V en fonction de la température réduite $\left(\frac{T}{\theta_D}\right)$ se placent toujours très près de la courbe théorique de Debye, même pour le diamant.

On peut donc déterminer θ_D d'un cristal, en évaluant l'échelle de réduction des abscisses qui permet de superposer au mieux la courbe expérimentale et la courbe théorique.

EXEMPLES

	C	Al	Cu	Ag	Pb
θ_D	1 860°	398°	315°	215°	88°

La théorie démontre que les constantes élastiques de cristal, la conduction thermique, la conduction élastique dépendent de ν_M. Les

valeurs de ν_M que l'on tire de ces données expérimentales concordent avec celles qui correspondent aux θ_D, déterminées par la mesure de c_v. De même, l'écart quadratique moyen des oscillations atomiques,

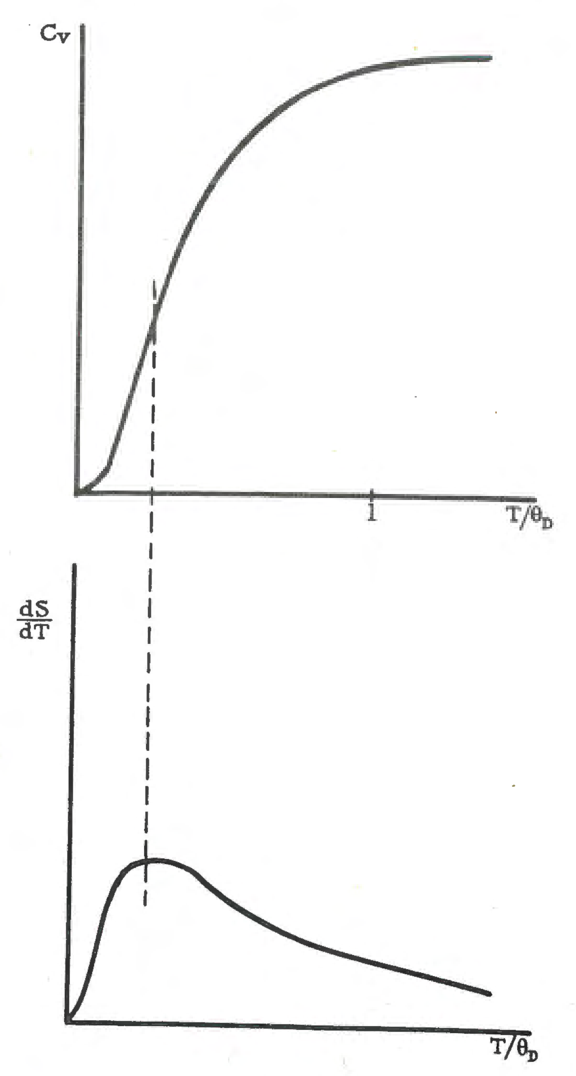


Fig. 7. - Courbe théorique de c_v ramené aux températures réduites $\frac{T}{\theta_D}$

calculées par les méthodes de radiocristallographie (voir livre III), d'après la "convergence" de la série des valeurs : F (p q r), correspond à un θ_D voisin de celui obtenu par la chaleur spécifique.

REMARQUE : Le spectre de vibrations de Debye a été corrigé par Born et Von Karman (1913) puis par Blackman (1937) (fig. 6), en vue d'obtenir un accord encore plus parfait (aux hautes températures) des courbes expérimentales et théoriques des chaleurs spécifiques. Malgré ces modifications l'accord, satisfaisant en général, n'est pas parfait pour toutes les températures.

4 - VARIATIONS DE L'ENTROPIE AVEC LA TEMPÉRATURE

La formule (8') donne $\left(\frac{dS}{dT}\right)_v = \frac{c_v}{T}$ (fig. 7)

On voit que la courbe S (T) présente une pente maxima vers $\frac{\theta_D}{4}$ et tend vers une constante aux valeurs élevées de T. En effet, la "somme d'états" s'accroit avec la température et l'agitation thermique : de nouveaux niveaux d'énergie apparaissent, correspondant à des fréquences ν de plus en plus élevées, limitées cependant par la fréquence ν_M.

B - CHANGEMENT DE PHASE ET CHALEUR LATENTE

1 - GÉNÉRALITÉS

Lorsque l'amplitude des oscillations devient suffisamment grande, l'énergie cinétique des atomes est telle que certaines liaisons cristallines sont rompues. Les atomes rejoignent de nouvelles positions d'équilibre. On observe une transformation "polymorphique" lorsque les nouvelles positions d'équilibre sont celles d'une autre structure cristalline (exemple transformation du fer α, cubique centré, en fer γ, cubique faces centrées à 1 200°). On observe une fusion si la nouvelle "structure" stable est celle d'un liquide. Enfin, si toutes les liaisons sont rompues on assiste à une vaporisation.

Chacune de ces nouvelles "structures" est caractérisée par une "somme d'état" supérieure à celle de l'état solide primitif, et par conséquent par un niveau d'entropie plus élevé : le changement de phase s'accompagne d'une discontinuité positive de la courbe d'entropie.

A la température d'équilibre, les énergies libres des deux phases sont égales (définition de l'équilibre). La courbe $\mathcal{U}$ (T) de l'énergie interne accuse, au point de transformation, une discontinuité (décrochement) positive. A cet accroissement brusque d'énergie correspond une absorption de chaleur :

$$L = \Delta\mathcal{U} \text{ (1) (fig. 3)}$$

Le solide se transforme en absorbant de la chaleur.

(1) A pression constante, on représentera l'enthalpie H et l'enthalpie libre G.

C'est la chaleur latente L de transformation, de fusion, ou de vaporisation.

Lorsqu'il y a changement d'état, par élévation de température, le corps se transforme pour donner la "structure" dont l'énergie interne est plus élevée (dont l'énergie de structure est la plus faible). Il y a donc relâchement ou destruction d'une partie des liaisons. L'énergie absorbée sous forme de chaleur sert à rompre ces liaisons.

La structure élaborée est aussi celle qui permet une agitation thermique plus considérable, qui correspond à un accroissement plus rapide de l'entropie.

2 - FUSION

A pression constante, le point de fusion d'un cristal est en général défini (1) (le système de deux phases d'un même constituant est monovariant).

Une des difficultés que l'on rencontre dans toutes les théories de la fusion est justement l'explication de cette discontinuité. La cause de cette discontinuité doit être cherchée dans "l'effet coopératif" des unités structurales du cristal : au voisinage du point de fusion, l'amplitude moyenne des oscillations atomiques ne semblent pas considérables (de l'ordre du 1/10 des distances intératomiques), mais le désordre partiel créé par cette agitation est suffisant pour détruire l'effet coopératif qui maintient la structure tripériodique.

Cependant, certains corps ont une "fusion pâteuse": lorsque l'agitation thermique croit la structure passe par une série d'états intermédiaires entre l'ordre parfait du cristal et le désordre du liquide. Dans ce cas on ne peut définir une chaleur latente de fusion. La chaleur nécessaire pour passer de l'entropie du cristal à l'entropie du liquide est absorbée progressivement au fur et à mesure que se défait la structure cristalline. On enregistre une anomalie positive de la chaleur spécifique dans l'intervalle de température qui caractérise cette fusion pâteuse.

3 - RÈGLE DE CLAPEYRON ET FORMULE DE PERSON

Revenons au cas le plus fréquent d'une transformation franche : la pression de transformation varie avec la température, suivant la relation de Clapeyron.

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{L}{\Delta v}$$

(1) A $\frac{1}{1\,000^e}$ de degré près.

cette formule dérive de la relation générale (14)

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \left(\frac{\Delta S}{\Delta v}\right)$$

avec : $\Delta S = \frac{1}{T} \Delta H$ et $\Delta H = L$

L est la chaleur latente de la transformation, elle est rapportée à la molécule-gramme. $\Delta v = v_1 - v_2$ (par exemple $v_{liq.} - v_{sol.}$) est le changement de volume moléculaire qui caractérise la transformation. Δv est ordinairement positif. Cependant, dans quelques cas il est négatif (exemple l'eau est plus lourde que la glace, de même l'étain liquide, le bismuth liquide). La courbe p(T) au lieu d'être croissante, est alors décroissante.

Enfin, la chaleur latente varie avec la température :

$$\frac{dL}{dT} = c_{p(liq.)} - c_{p(sol.)}$$

cette relation (de Person) est dérivée de la formule générale (6).

CHAPITRE III

DIFFUSION DES ATOMES DANS LES CRISTAUX

A - GÉNÉRALITÉS

On appelle diffusion toute propagation de particules au sein d'un milieu immobile. On a d'abord étudié la diffusion des molécules dissoutes dans un solvant privé de tout mouvement de convexion, (température uniforme, évaporation nulle) ou immobilisé (par une substance poreuse ou par un gel). Un travail considérable a été fait dans ce domaine, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique, mais l'expérience est rarement en accord parfait avec la théorie : la diffusion se présente comme un phénomène complexe.

La "diffusion solide" des atomes dans les cristaux a été étudiée beaucoup plus tardivement, car la propagation des atomes y est beaucoup plus lente que dans les liquides. Cependant ce phénomène a une importance considérable. Son rôle était reconnu depuis longtemps dans quelques cas particuliers, comme la diffusion des atomes de carbone dans l'acier pendant la cémentation ; des techniques métallurgiques comme le frittage (soudure des grains d'une poudre métallique sous pression, mais à une température nettement inférieure au point de fusion), la formation d'alliages par frittage de deux poudres métalliques, montrent à l'évidence que les atomes d'un cristal ne sont pas aussi immobiles qu'on se le représentait tout d'abord, et qu'ils peuvent diffuser d'un grain à l'autre.

Les études métallographiques ont montré qu'une phase solide pouvait se former au sein d'une autre phase solide de composition différente, de la même façon qu'un précipité qui prend naissance au sein d'un liquide : la "précipitation solide" ne peut s'expliquer que si il y a d'abord concentration de certains atomes aux points où se forment des grains du précipité - donc diffusion de ces atomes au sein du cristal. Les transformations polymorphiques (changements de

phase solide sans changement de composition), ne sont eux-mêmes possibles que si les atomes de la structure tripériodique sont doués d'une certaine mobilité.

D'autres phénomènes comme la "recristallisation" des métaux, la formation d'une couche d'oxyde à la surface des métaux, (d'une "patine" sur certains minéraux) et les divers processus d'altération superficielle ou profonde des cristaux, démontrent l'existence d'une diffusion solide.

B - DIFFUSION LIQUIDE

Nous dirons d'abord quelques mots de la "diffusion liquide".

Fick (1855) a assimilé les lois de la diffusion aux lois de la propagation de la chaleur, développée mathématiquement, trente ans auparavant par Fourier.

A la base de cette théorie on trouve la formule suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = -DS\frac{dc}{dx} \text{ (1)}$$

qui exprime que le débit qui traverse une section S est proportionnel au gradient de concentration $\frac{dc}{dx}$. Le signe - marque que la diffusion se fait dans le sens des concentrations décroissantes.

D est une constante, la constante de diffusion (en g-cm²/sec).

De cette formule, on tire une formule plus générale :

$$\frac{dc}{dt} = D\frac{d^2c}{dx^2} \text{ (à une dimension)}$$

ou $\frac{dc}{dt}$ = div. D gradient de c (à trois dimensions)

Nernst (1888), s'appuyant sur la théorie de la pression osmotique de Vant'Hoff, montre que l'on peut écrire :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -uRT\frac{\partial c}{\partial x}$$

u est la mobilité de la molécule diffusante. D'où : D = u R T.

(1) En chaleur : $\frac{dQ}{dt} = -DS\frac{dT}{dx}$; en électricité : $\frac{dq}{dt} = -DS\frac{dV}{dx}$.

La formule de Fick-Fourier permet d'établir les relations suivantes :

a) Entre deux parois parallèles dont les concentrations c_1 et c_2 sont maintenues constantes, s'établit un régime de diffusion, qui, plus ou moins lentement, suivant la valeur de D, tend à une variation linéaire.

$$c = c_1 - (c_1 - c_2)x$$

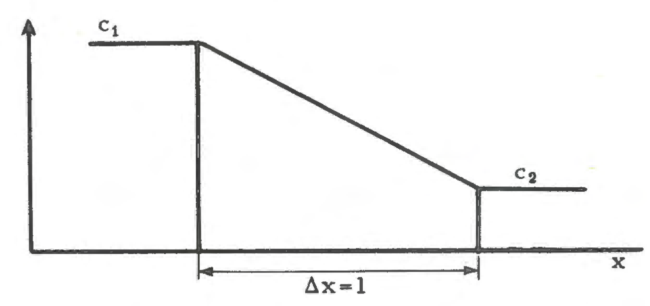


Fig. 8. - Diffusion entre deux "parois" de concentrations constantes (régime permanent).

x est la distance du point considéré à la paroi c_1, l'unité de distance étant la distance des deux parois.

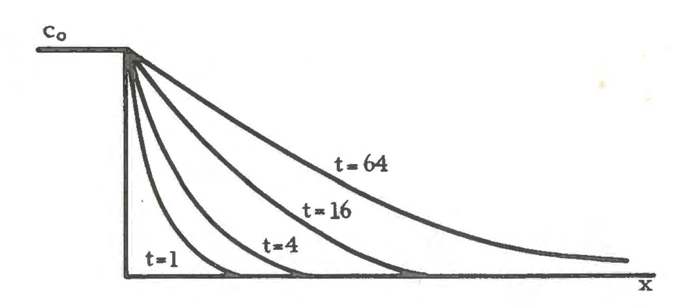


Fig. 9. - Variation de la concentration en fonction de l'espace et du temps. Cas d'une paroi de concentration constante diffusant dans un milieu indéfini.

b) La concentration au temps t, à la distance x de la surface de contact primitive entre le milieu de concentration constante c_0 et le milieu indéfini de solvent pur est :

$$c = c_0\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-z^2}\,dz\right), \text{ avec } z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Le terme sous intégrale est une fonction de Gauss (Gaussienne).

c) Le front de diffusion de concentration c se trouve donc au temps t, à la distance $x = 2\sqrt{Dt}$ de la surface de contact primitive entre le milieu de concentration initiale c_0 et le milieu indéfini de concentration initiale nulle (fig. 10).

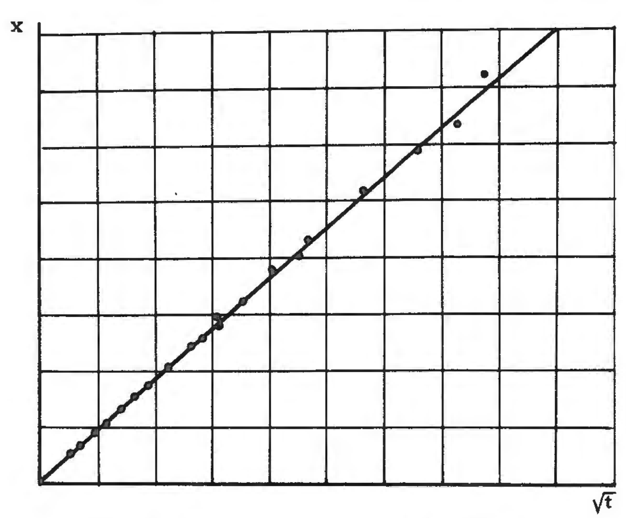


Fig. 10. - Propagation du front de diffusion de la concentration c en fonction du temps.

d) La concentration, au temps t, à la distance x de la surface de contact initiale entre le milieu indéfini de concentration initiale c_0 (non entretenue) et le milieu indéfini de concentration nulle est :

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{-z}^{\infty} e^{-z^2}\, dz \quad \text{(fig. 11).}$$

Fig. 11. - Profils de diffusion en fonction de t, lorsque le milieu diffusant est isolé.

e) Au bout du temps t, la quantité de molécules qui a diffusé à travers une membrane séparant un milieu indéfini à la concentration initiale c_0 d'un milieu indéfini de concentration initiale nulle, est :

$$Q(t) = c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

f) Une couche plane de concentration initiale c_0, d'épaisseur très faible α, comprise entre deux colonnes infinies de liquide de concentration initiale nulle, donne :

$$c = \frac{\alpha\, c_0}{\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad \text{(Gaussienne)}$$

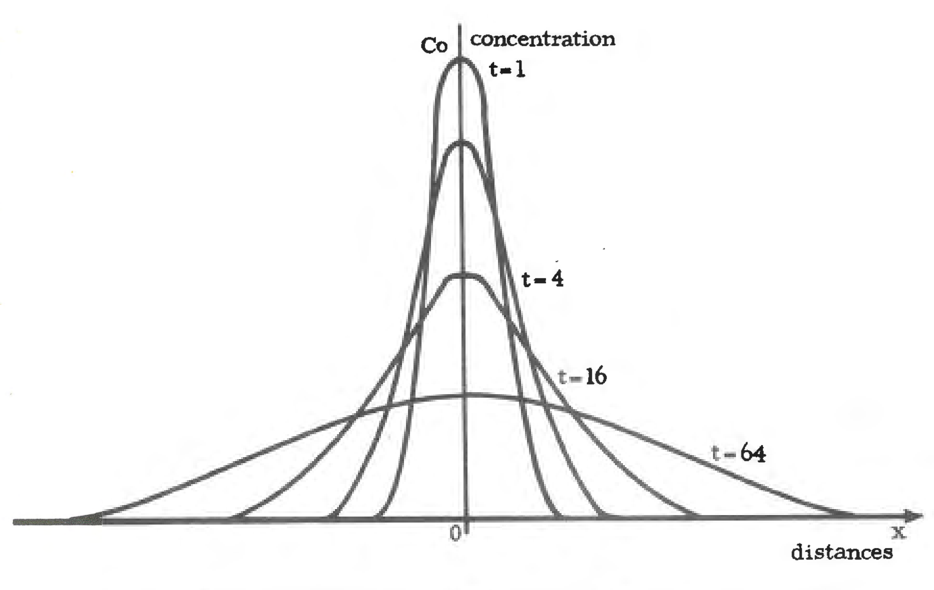


Fig. 12. - Profils de diffusion en fonction de t ; cas d'une couche plane de concentration initiale c_0, diffusant dans un milieu indéfini.

g) Un centre de diffusion suffisamment ponctuel, de concentration initiale, c donne :

$$c = \frac{v\, c_0}{(2\pi D t)^{3/2}}\, e^{\frac{-r^2}{4Dt}} \quad \text{(Gaussienne)}$$

Telles sont les solutions mathématiques des problèmes les plus simples de la diffusion liquide.

Mais le coefficient de diffusion D n'est pas réellement constant : D croit avec la concentration. Le problème a été traité mathématiquement par Boltzmann (1894). D'autres causes (effet thermique par exemple) contribuent encore à compliquer ce problème.

C - MÉCANISME DE LA DIFFUSION SOLIDE

Les atomes du cristal oscillent thermiquement autour de leur position d'équilibre. Pour sortir de cette position minimale (voir p. 5), il faut qu'ils possèdent une énergie ε au moins égale à la profondeur du puits de potentiel correspondant. La formule de Boltzmann (voir p. 16) donne la probabilité pour qu'un atome possède cette énergie :

$$p_\varepsilon = \frac{n_\varepsilon}{N} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad \text{(fig. 14)}$$

ε est l'énergie d'activation de la diffusion.

Etant sortis de leur puits de potentiel, les atomes peuvent changer de place : les atomes progressent par bonds. Le nombre d'atomes qui sautent en dehors de leurs positions est, dans l'unité de temps :

$$n = N\nu_0 \; e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = N\,\nu_0\; p_\varepsilon$$

N est le nombre d'atomes, ν_0 la fréquence de vibration des atomes. On suppose que le spectre de fréquence (fig. 6) se réduit à une seule fréquence principale.

D'une manière plus générale, si Π_a est le nombre de combinaisons possibles des N atomes sur les niveaux d'énergie du cristal avant les sauts de diffusion, si Π_b a la même définition pour le cristal après les sauts de diffusion (voir p. 15).

$$n = N\,\nu_0 \; \left(\frac{\Pi_b}{\Pi_a}\right) e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

Nous appellerons entropie de diffusion $\Delta S = k \text{ Log } \left(\frac{\Pi_b}{\Pi_a}\right)$ (formule 27)

$$n = N\,\nu_0 \; e^{\frac{\Delta S}{k}} \; e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}$$

$$= N\,\nu_0 \; e^{-\frac{\varepsilon - T\Delta S}{kT}} = N\,\nu_0 \; e^{-\frac{F}{kT}}$$

F est l'énergie libre d'activation de la diffusion.

1°) Transfert par permutation : 2 atomes échangent simultanément leurs places : c'est le processus le plus simple. L'énergie d'activation nécessaire pour ce type de diffusion est assez élevée (11 électrons-volts pour le cuivre-métal). Mais on peut aussi supposer une sorte de permutation circulaire, faisant intervenir plusieurs atomes quasi simultanément. L'énergie par atome est alors beaucoup plus faible.

2°) Transfert interstitiel : (diffusion de Frenkel) l'atome saute de la position minimale à une position subminimale (1) ou position interstitielle, puis retombe dans une position minimale voisine. L'énergie

(1) La surface de potentiel comporte des puits de potentiel principaux (positions minimales ou stables) et dans certains cas des puits de potentiels secondaires (positions subminimales ou métastables).

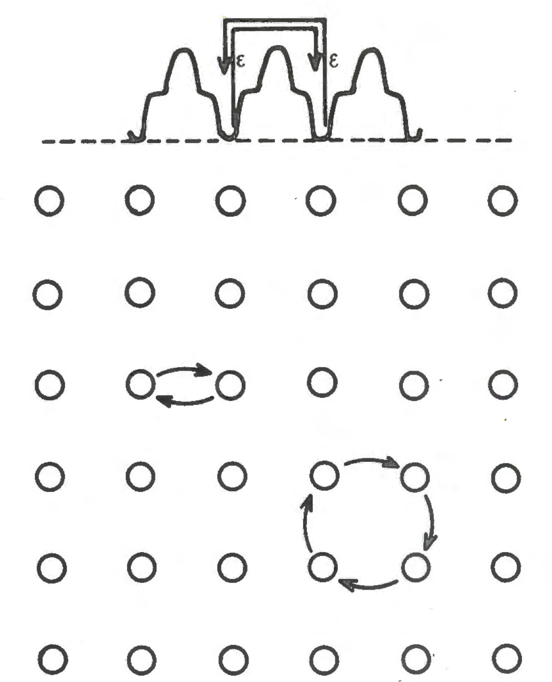


Fig. 13 a. - Diffusion par permutation simple et permutations multiples barrière de potentiel.

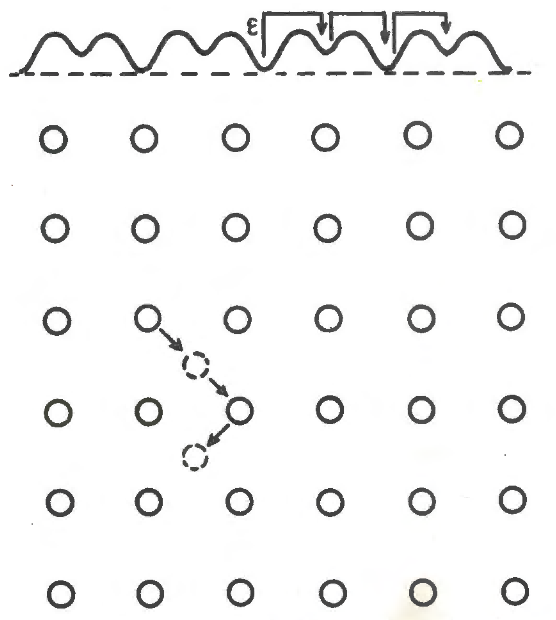


Fig. 13 b. - Diffusion de Frenkel barrière de potentiel.

d'activation de la diffusion de Frenkel est moins élevée que l'énergie d'activation de permutation simple (9,5 électrons-volts pour le cuivre métal).

3°) <u>Transfert vacantiel</u> : (diffusion de Schottky). Un cristal n'est jamais parfait, il existe des défauts du réseau plus ou moins nombreux.

Un des moindres défauts, mais des plus fréquents, est l'existence de "sites vacants" : une position atomique est inoccupée, le réseau est <u>localement</u> déformé autour de ce site vacant, la "barrière de potentiel" entre le site vacant et les sites voisins est fortement abaissée. On peut considérer que ce mécanisme consiste en permutations simples "atomes ⟷ site vacant" : l'atome vient occuper le site vacant voisin, et, à sa place, il reste un site vacant.

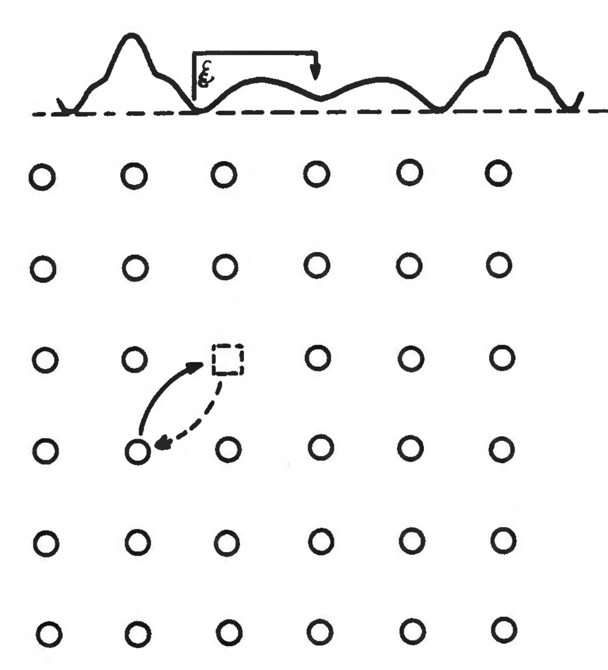


Fig. 13 c. - Diffusion de Schottky
barrière de potentiel.

L'énergie d'activation de la diffusion de Schottky est plus faible que les précédentes (2 électrons-volt (1) pour le cuivre-métal).

Comme les sites vacants sont relativement nombreux, de l'ordre de 10^{6-7} par cm^3 dans la plupart des cristaux, ce mode de diffusion est sans doute le plus fréquent.

(1) 1 électron-volt = 1,602 10^{-12} erg, correspond à 23,1 kcal/mole.

Le processus de Frenkel est peut-être dominant lorsqu'il s'agit de la diffusion de petits atomes. Selon certains auteurs, la diffusion par "permutation circulaire" est presque aussi fréquente que la diffusion de Schottky.

Les probabilités p de ces trois mécanismes de diffusion sont de la forme :

$$p_1 = e^{-\frac{2F_1}{kT}} \quad \text{(permutation simple)}$$
$$p_2 = e^{-\frac{2F_2}{kT}} \quad \text{(transfert de Frenkel)}$$
$$p_3 = e^{-\frac{F_3+F_V}{kT}} \quad \text{(transfert de Schottky)}$$

F_1, F_2, F_3 sont les énergies libres d'activation, correspondant à ces trois mécanismes. Le coefficient 2 de l'exposant de la première expression provient de ce qu'il s'agit d'une probabilité composée, probabilité pour que 2 atomes "sautent" en même temps, et échangent leurs sites.

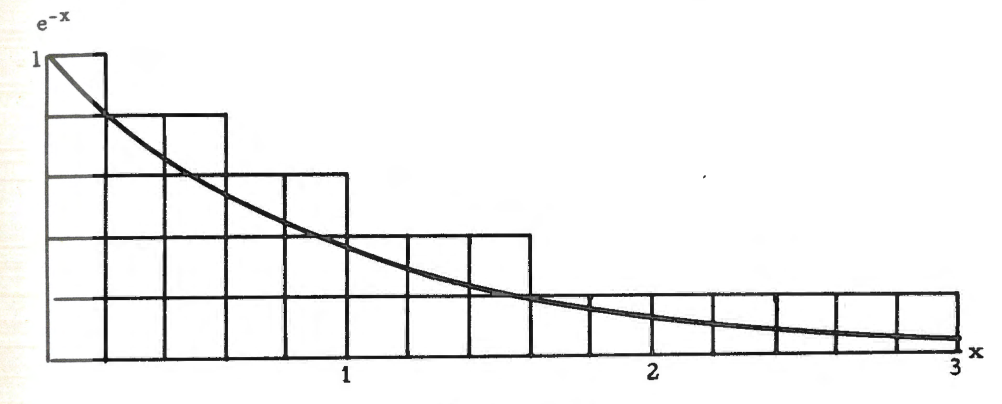


Fig. 14. - Fonction e^{-x}

L'exposant de la troisième expression provient d'une probabilité composée : celle de trouver un vide à côté de l'atome activé : celle-ci est exprimée par : $e^{-\frac{F_V}{kT}}$, avec F_V = énergie nécessaire pour créer un site vacant.

Nous définirons le <u>parcours moyen</u> d'un atome dx en fonction de la probabilité p et de la fréquence ν_0 d'oscillation des atomes (voir p. 23).

Un atome effectue en moyenne $p\nu_0$ sauts pendant l'unité de temps. a_0 est la longueur de chaque saut (la période dans le cas d'une structure métallique). Le carré du parcours moyen est $p\ \nu_0\ a_0^2$ (1) et le parcours moyen $\sqrt{p\ \nu_0}\ a_0$.

(1) C'est le problème du "random walk" (marche au hasard) : si l'on se déplace par pas égaux, l'orientation de chaque pas étant quelconque, la distance atteinte en n pas sera $\sqrt{n}$ fois la dimension du pas.

D - SELF-DIFFUSION D'ATOMES MARQUÉS

Pour étudier la diffusion des atomes dans un cristal, on peut se servir de la méthode des traceurs radio-actifs : les atomes marqués sont des isotopes radio-actifs de l'élément qui constitue le cristal. On suit leur déplacement d'ensemble en mesurant la radio-activité locale.

Soit trois surfaces, égales à l'unité d'aire, parallèles et équidistantes de dx. Le nombre d'atomes marqués contenus dans la tranche 1 est $[A^* \, dx]$, dans la tranche 2, $[A^* + dA^*]dx$. $[A^*]$ est la concentration des atomes marqués ; la concentration des atomes marqués et activés est $p.[A^*]$.

On peut supposer que ce sont toujours les mêmes p atomes marqués qui sont activés et qui font un saut à chaque pulsation. En fin de compte, il en passera, à travers la surface médiane, autant que si, à chaque pulsation, une proportion p statistique d'atomes marqués faisait un saut.

Assimilons dx au parcours moyen ; le nombre de pulsations qu'un atome activé doit subir pour parcourir la distance dx est s :

$$\sqrt{s} \quad a_0 = dx$$

d'où:

$$s = (dx)^2/a_0^2$$

Cela aura demandé le temps $dt = s\tau_0 = s/\nu_0$.

$$dt = (dx)^2/\nu_0 \quad a_0^2$$

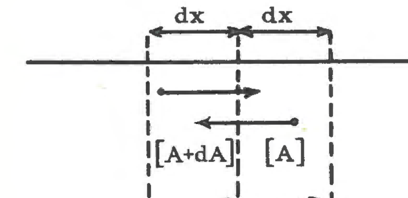


Fig. 15. - Schéma pour le calcul de D.

Le nombre d'atomes marqués, qui, en parcourant dx, seront passés de la tranche 1 à la tranche 2, sera $p\,[A^*]dx$; tandis que le nombre d'atomes marqués qui, en parcourant - dx, seront passés de la tranche 2 à la tranche 1, sera $p\,[A^* + dA^*]dx$. Au total tout se passe comme si $pdA^*\,dx$ atomes avaient traversé la surface de 2 vers 1. Soit Δ le débit ; par définition :

$$pdA^* dx = \Delta \, dt$$

$$pdA^* dx = \Delta \, (dx)^2/\nu_0 \quad a_0^2$$

$$\Delta = p \; \nu_0 \; a_0^2 \; \frac{dA}{dx}$$

d'où :

$$D = p \quad \nu_0 \quad a_0^2$$

D a bien les dimensions d'une surface/temps. Il apparait dans cette expression la valeur pa_0^2, qui est le parcours moyen divisé par le nombre de pulsations.

On définira donc D en fonction de l'énergie d'activation :

$$D = \nu_0 \quad a_0^2 \; e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

Lorsqu'on mesure D en fonction de la température et que l'on porte les résultats sur un graphique "Log D en fonction de $\frac{1}{T}$", on obtient une droite dont la pente est $-\varepsilon$. On peut ainsi déterminer l'énergie d'activation de la diffusion.

EXEMPLE :

Pb dans le plomb $\varepsilon = 1,1$ e - v
Cu dans le cuivre $\varepsilon = 2,1$ e - v

(il s'agit vraisemblablement d'une diffusion de Schottky).

DIFFUSION D'ATOMES ÉTRANGERS

L'énergie ε relative à l'atome étranger est généralement plus faible que celle de la self-diffusion :

Ag	dans le plomb	$\varepsilon = 0,65$ e - v	(diffusion de Schottky)
C	dans le fer	$\varepsilon = 1,6$ e - v	(diffusion intersticielle)
H	dans le fer	$\varepsilon = 0,4$ e - v	

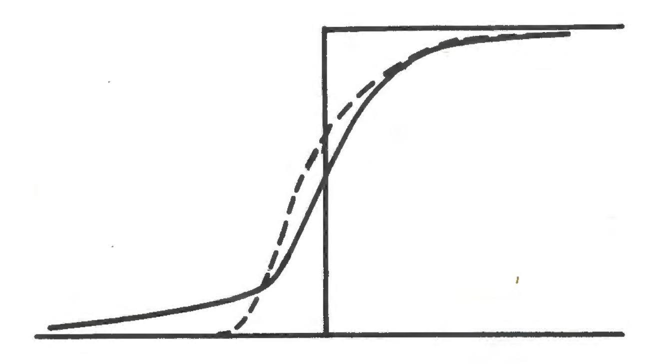
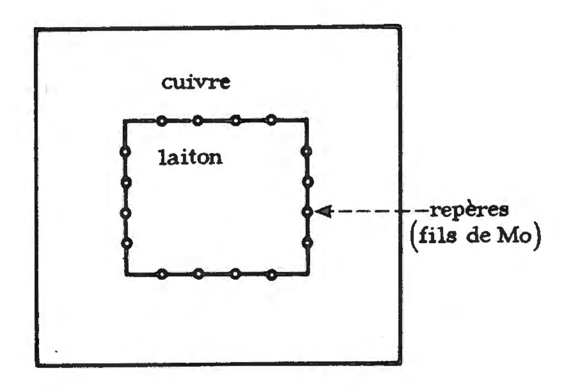
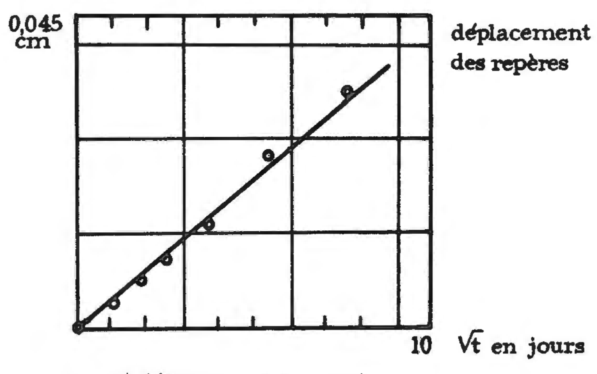


Fig. 16. - Profil de diffusion (théorique —— réel - - - -) dans le cas d'un transfert vacantiel.

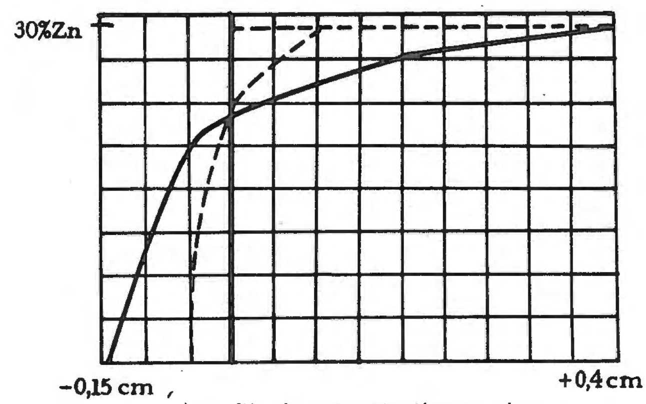
Dans le cas du mécanisme par permutation, la diffusion de l'argent sera exactement compensée par celle du plomb : $\varphi_{Ag} = - \varphi_{Pb}$.



a) dispositif expérimental



b) déplacement des repères



c) profils de concentration en zinc, de part et d'autre de la ligne des repères.

Fig. 17. - Phénomène de Kirkendall

Dans le cas de transfert vacantiel, l'argent diffusera dans le plomb plus vite que le plomb dans le plomb :

$$-\varphi_{Ag} / \varphi_{Pb} = \frac{d\ [Ag]}{d\ [Pb]} \cdot e^{\frac{-(0,65-1,1)}{kT}}$$

En deçà de la séparation, la concentration en argent décroit plus vite que ne croit la concentration en plomb : la concentration en sites vacants croit. Au-delà de la séparation, c'est le contraire, la concentration en sites vacants décroit. Tout se passe comme si les vides diffusaient en sens inverse de l'atome le plus rapide.

Le mécanisme de Schottky devient de plus en plus prédominant en deçà et le mécanisme de Frenkel au-delà de la séparation primitive. Il s'ensuit que la diffusion de l'atome devient plus rapide dans la région d'où part la diffusion, plus lent dans la région où elle aboutit. Le profil de diffusion est donc anormalement abrupt sur le "front de diffusion" (fig. 16).

Ce phénomène s'accompagne d'un effet volumétrique appelé effet Kirkendall : lorsque l'on met en contact du laiton et du cuivre pur, le zinc du laiton diffuse plus vite dans le cuivre que le cuivre dans le laiton et le volume du laiton diminue légèrement (le zinc est remplacé en partie par des sites vacants qui "occupent" un volume légèrement plus petit). Un réarrangement des grains intervient peut-être aussi de façon à maintenir constante la densité des cristaux, par élimination des lacunes (fig. 17).

E - DIFFUSION DES IONS DANS LES CRISTAUX IONIQUES

Ce type de diffusion n'est pas sans rappeler la diffusion des sels ionisés dans un solvant qui a été étudié par Nernst (1888), Arrhénius (1892), Mac Bain (1934), etc...

Aux conditions de diffusion s'ajoutent des conditions de neutralité électrique qui font que la diffusion d'un ion lent est accelérée par celle d'un ion rapide, de signe contraire, si ces diffusions sont de même sens, retardée si ces diffusions se font en sens inverse.

Self-diffusion d'un ion marqué.

EXEMPLE :

Na^+ dans Na Cl ε = 1,8 e v
Cl^- dans Na Cl ε = 2 e v
} (diffusion de Schottky)

Dans le cas d'une diffusion de Schottky, il faut concevoir qu'il existe des sites vacants + et des signes vacants -.

Les sites vacants de signes contraires s'attirent et tendent à former des paires ou des groupes plus importants, en dégageant de l'énergie. L'énergie totale requise pour constituer un "vide couplé" est donc plus faible que celle qui est nécessaire pour constituer deux vides isolés, de signes contraires.

Pour détruire un vide couplé, il faut fournir une énergie ε' : lorsque l'agitation thermique augmente les vides doubles sont détruits. Par suite la courbe Log D en fonction de $\frac{1}{T}$ doit présenter une pente plus forte pour les valeurs faibles de $\frac{1}{T}$. C'est bien ce que l'on constate expérimentalement (fig. 19).

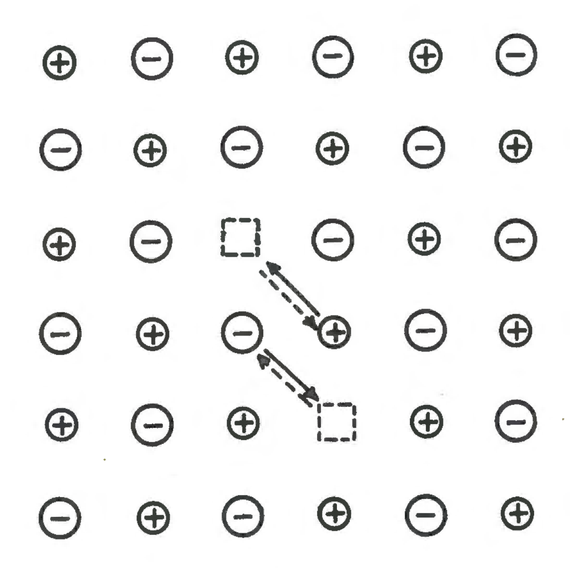


Fig. 18. - Formation d'un vide couplé.

Le changement de pente parait se produire plus ou moins brusquement, à une température qui est variable suivant les échantillons, et le traitement antérieur des échantillons. Au-dessus de cette température, on obtient toujours la même droite, indépendante de l'échantillon et de son traitement antérieur. En dessous de cette température, l'altération de la pente semble dépendre de l'existence de défauts de réseau.

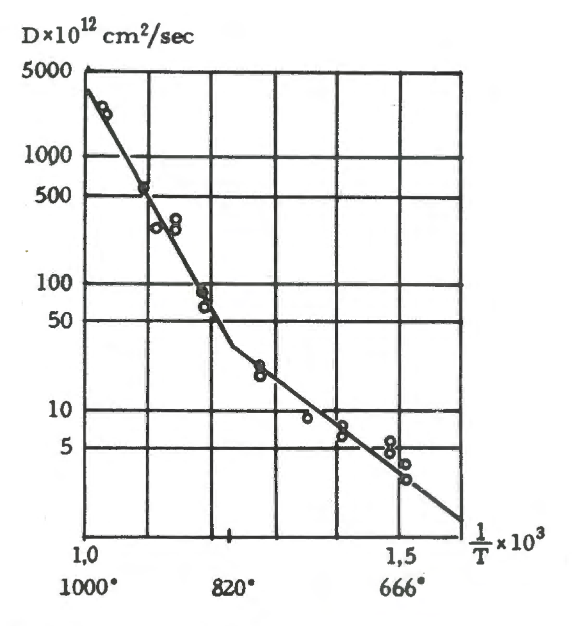


Fig. 19. - Variation de D (échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température.

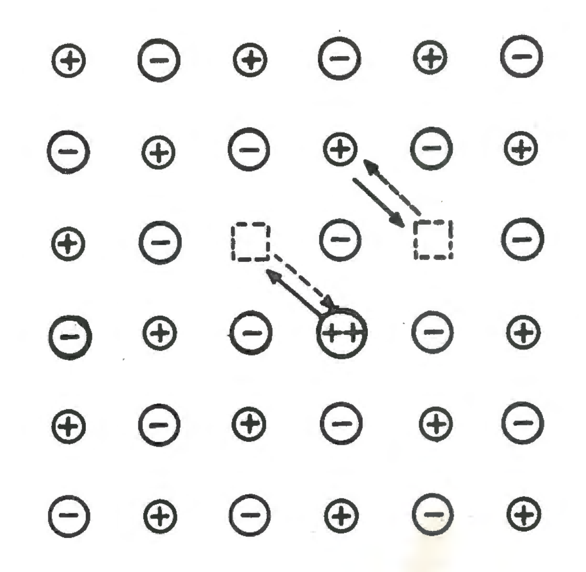


Fig. 20. - Diffusion de Schottky d'un ion étranger bivalent.

DIFFUSION D'IONS ÉTRANGERS

L'ion peut avoir même valence, mais une mobilité différente de celle de l'ion de même signe qu'il remplace. S'il est plus rapide, A_I^+ va diffuser plus vite dans A_{II} B que A_{II}^+ dans A_I B. On peut donc observer un effet Kirkendall. Mais, comme il faut qu'il y ait autant de vides + que de vides -, il y aura aussi diffusion de vides - du côté de A_I B.

L'ion peut avoir une valence différente : un ion A_I^{++} qui occupe une position d'un A_{II}^+ est accompagné d'un vide +, qui se déplace avec lui.

Par conséquent, la diffusion de A_I^{++} dans un sens doit s'accompagner de la diffusion d'un A_{II}^+ en sens inverse (fig. 20).

La probabilité de transfert d'un ion bivalent est donc une probabilité composée :

$$p = c\ e^{\frac{-\varepsilon_I + \varepsilon_v}{kT}} \times e^{\frac{-\varepsilon_{II} + \varepsilon_v}{kT}} = c\ e^{\frac{-\varepsilon_I + \varepsilon_{II} + 2\varepsilon_v}{kT}}$$

Un tel ion, toutes choses égales d'ailleurs, diffuse plus lentement que l'ion normal, monovalent.

Ces considérations ont un intérêt primordial dans l'étude des réactions des solides entre eux. Ces phénomènes, malgré leur importance, sont encore mal étudiés.

CHAPITRE IV

PHÉNOMÈNES SUPERFICIELS

I - ÉNERGIE DE SURFACE

A - GÉNÉRALITÉS

Une structure cristalline, même supposée parfaite (et les cristaux ne sont jamais que des réseaux plus ou moins imparfaits), s'altère forcément au voisinage de la surface du cristal. Les forces de liaison des atomes superficiels avec les atomes de l'intérieur ne sont plus balancées par les forces de liaison avec les atomes de l'extérieur : on peut s'attendre à un rapprochement des plans atomiques superficiels (la distance d (pqr) pourrait diminuer de 5 %) d'autre part les atomes sont "polarisés" différemment puisque tirés d'un seul côté : on peut s'attendre à des tensions tangentielles (dans le plan des faces superficielles ces tensions seraient de l'ordre de 10^3 dynes/cm (1).

Il existe une analogie profonde entre les phénomènes superficiels à la surface des cristaux et les phénomènes superficiels à la surface d'un liquide (2). Ces derniers sont mieux connus parce que mesurable : la théorie s'appuie sur l'expérience et a une base plus sure. Au contraire, les phénomènes superficiels d'un cristal ne peuvent pas être mesurés : on raisonnera surtout par <u>analogie avec les liquides</u>.

Les différents phénomènes superficiels peuvent être classés ainsi :

a 1.- entre liquide et le vide
2.- entre liquide et vapeur
3.- entre liquide et un gaz
4.- entre liquide et liquide (non miscibles)

---

(1) D'après M. Born.

(2) Ainsi un fil de tungstène très mince s'allonge légèrement quand il est plongé dans la vapeur d'eau (allongement relatif de l'ordre de 10^{-4}) : on interprète en disant que les molécules d'eau adsorbées, diminuent la tension superficielle du tungstène.

b 1. - entre solide et le vide
2. - entre solide et vapeur
3. - entre solide et un gaz
4. - entre solide et liquide de fusion
5. - entre solide et un liquide
6. - entre solide et solide

sauf dans les cas a_1 et b_1 (purement théoriques d'ailleurs), il y a contact entre deux phases et production de phénomènes interfaciaux, en particulier de phénomènes d'adsorption : la structure des phases est modifiée au contact de la phase voisine, et, s'il s'agit de "solutions", leurs compositions sont modifiées ; les couches atomiques modifiées forment ce que l'on appelle le film d'adsorption du côté de la phase fluide : ces films d'adsorption sont mal connus encore ; cependant l'étude des films d'adsorption qui se forment sur les solides en phase vapeur est plus avancée.

Nous ne pouvons séparer les phénomènes superficiels des solides des phénomènes superficiels des liquides. Nous allons donc en faire rapidement une étude générale, en insistant sur les points particuliers aux solides.

ÉNERGIE SUPERFICIELLE - TENSION SUPERFICIELLE

1°) Une gouttelette suspendue dans l'atmosphère est sphérique : c'est qu'elle adopte la forme qui, pour un volume donné, présente la surface la plus faible. Pour la déformer, donc accroitre sa surface nous devons fournir un travail. On démontre que le travail est proportionnel à l'accroissement de surface.

$$\Delta \mathcal{T} = \gamma \, \Delta S$$

γ est l'énergie libre superficielle spécifique (par unité de surface) elle s'exprime en ergs/cm^2.

2°) Lorsqu'on sépare une phase en deux parties, on fournit un travail. Ce travail correspond à l'apparition de deux surfaces libres.

Il semble que cela pourrait être un moyen de mesurer l'énergie superficielle d'un cristal : en mesurant le travail nécessaire pour cliver une surface donnée. Mais les résultats de l'expérience sont tellement variables que l'on ne peut s'y fier (1).

3°) Une lame d'eau savonneuse peut être tendue sur un cadre dont un des côtés est mobile ; pour accroitre la surface on déplace le côté

(1) L'énergie de clivage dépend fortement du milieu dans lequel on opère : ainsi pour le mica clivé dans le vide on a mesuré γ = 4 500 ergs/cm^2, clivé dans l'air, γ = 375 ergs/cm^2. On explique cette différence par l'adsorption plus ou moins complète des molécules gazeuses qui diminuent la tension superficielle.

mobile. On effectue un travail contre la tension exercée par les deux surfaces libres.

$$\Delta \mathcal{T} = 2 \, \sigma \, \Delta \ell \quad \text{pour un segment de 1 cm}$$

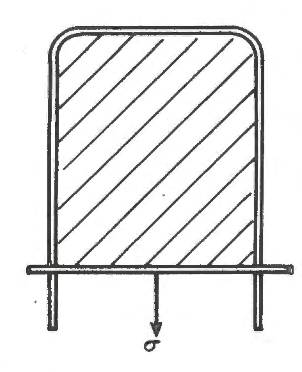


Fig. 21. - Définition de la tension superficielle σ (expérience de la lame de savon)

On définit ainsi la tension superficielle qui se mesure en dynes/cm. La mesure de la tension superficielle est la même que celle de l'énergie de surface mais l'une s'énonce en dynes/cm, l'autre en ergs/cm^2 en effet :

$$\Delta \mathcal{T} = 2 \, \sigma \, \Delta S = \Delta F = 2 \gamma \, \Delta S$$

On confond facilement γ et σ

B - ANALYSE THERMODYNAMIQUE

Dans l'analyse thermodynamique des phénomènes de surface, on considère la surface comme une "phase à deux dimensions" et l'on définit :

U_s = énergie interne par unité de surface
F_s = γ = énergie libre par unité de surface
S_s = entropie par unité de surface
Q_s = chaleur mise en jeu par unité de surface

La relation (4) devient :

(33) $$U_s = \gamma + Q_s = \gamma + T \, S_s$$

La relation de Gibbs-Helmoltz (20) devient

$$U_s = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

On définit la chaleur spécifique de la surface :

$$c_s = \left(\frac{\partial U_s}{\partial T}\right)_s$$

La chaleur mise en jeu est :

(34) $$d\,Q = c_s\,dT + L_s\,ds$$

L_s est la chaleur latente de développement de la surface, à température constante.

L'entropie correspondante est :

$$d\,S_s = \frac{d\,Q_s}{T} = \frac{1}{T} c_s\ s\ d\,T + \frac{L_s}{T} ds$$

écrivons que la transformation est réversible (voir p. 13)

$$\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial s}(c_s\ s) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L_s}{T}\right)$$

et comme c_s est indépendant de s

$$\frac{1}{T} c_s = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L_s}{T}\right)$$

(35) $$c_s = T\ \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L_s}{T}\right) = \frac{\partial\left(\frac{L_s}{T}\right)}{\partial \operatorname{Log} T}$$

D'autre part, d'après (33)

$$d\,Q_s = d\,(U_s\ s) - \gamma\ d\ s$$
$$= U_s\ ds + c_s\ s\ d\ T - \gamma\ d\ S$$

et en comparant avec (2) :

(36) $$L_s = U_s - \gamma$$

Nous n'avons fait aucune supposition sur la valeur de c_s elle est nulle. En effet :

$$L_s = U_s - \gamma = Q_s \text{ d'après (33)}$$

$L_s = Q_s$ ne peut être réalisé que si $c_s = 0$.

Par conséquent, U_s est une constante (fig. 22).

D'autre part, d'après (35) $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L_s}{T}\right) = 0$, donc $\frac{L_s}{T}$ est une constante

ou encore : $$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L_s}{T}\right) = \frac{T\frac{dL_s}{dT} - L_s}{T^2} = 0.$$

donne la relation $$\frac{L_s}{T} = \frac{d\ L_s}{d\ T} = \text{constante}$$

et en reportant la relation 4 :

(37) $$\frac{d\,\gamma}{\partial\,T} = -\frac{d\,L_s}{d\,T} = -\frac{L_s}{T} = \text{constante}$$

<u>l'énergie libre γ de surface varie linéairement avec la température c'est une fonction décroissante</u>.

Expérimentalement on a trouvé dans le cas d'un liquide :

$$\gamma = k\left[(\theta_0 - \theta_0') - T\right]$$

θ_0 représente la température critique du liquide, à la température critique l'énergie superficielle est nulle : le "ménisque" disparait.

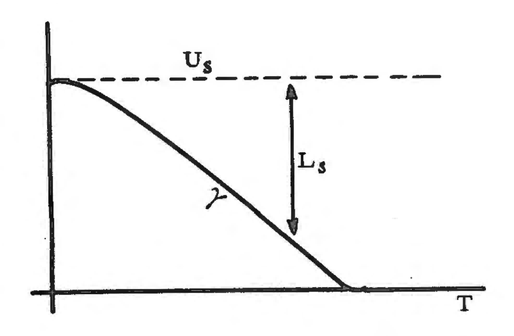


Fig. 22. - Variation de l'énergie de surface. en fonction de la température.

Aux basses températures, l'énergie totale de surface est sous forme d'énergie libre superficielle. Aux voisinages de la température critique, elle est presque entièrement sous forme de chaleur latente, c'est-à-dire d'énergie thermique.

PRESSION INTERNE D'UNE GOUTTELETTE OU D'UN CRISTALLITE

Lorsque la goutte s'accroit d'un volume d v (par condensation par exemple) et d'une surface d s, le travail mécanique est :

$$d\mathcal{T} = p_i\ dv = \gamma\ ds$$

$$p_i \times 4\pi\ r^2\ dr = \gamma \times 8\pi\ r\ dr$$

$$p_i = \frac{2\gamma}{r}$$

La surface exerce une pression interne inversement proportionnelle au rayon de courbure : cette pression devient considérable pour les très fines gouttelettes. On assimile souvent les cristaux de très petite taille, ou cristallites, à des sphères. La formule s'applique alors "qualitativement".

C - TENSION DE VAPEUR DES GOUTELETTES ET DES CRISTALLITES

1 - SOLUBILITÉ DES CRISTALLITES

La surface s d'une goutte sphérique est égale à $\frac{3\,v}{r}$, v étant son volume. La surface totale d'une molécule-gr, divisée en gouttes de rayon r est donc :

$$s = \frac{3\,v_M}{r} \qquad (v_M = \text{volume moléculaire})$$

$$d\,s = -\frac{3\,v_M}{r^2}\,d\,r$$

L'énergie mise en jeu quand le rayon de la goutte diminue de - dr est :

$$+\frac{3\,v_M}{r^2}\,\gamma\,dr$$

Soit p la tension de vapeur en équilibre avec les gouttes r ; à (p-dp) elle est en équilibre avec les gouttes (r-dr).

Le travail isotherme de la vapeur est $R\,T\,\frac{d\,p}{p}$.

Ecrivons que la transformation des gouttes s'est effectuée en équilibre avec la vapeur.

$$R\,T\,\frac{d\,p}{p} = \frac{3\,v_M}{r^2}\,\gamma\,dr$$

$$R\,T\,d\,(\text{Log}\,p) = 3\,v_M\,\gamma\,\;d\,(\frac{1}{r})$$

En intégrant on obtient la <u>formule de Thompson</u> :

$$R\,T\,\text{Log}\,\frac{p_2}{p_1} = 3\,v_M\,\gamma\,\;(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1})$$

La tension de vapeur est mesurée d'habitude au-dessus d'une surface plane du liquide (r infini) nous la noterons p_∞

$$R\,T\,\text{Log}\,\frac{p}{p_\infty} = 3\,v_M\,\gamma\;\frac{1}{r}$$

$$\frac{p}{p_\infty} = e^{\frac{3\,v_M}{RT}\,\frac{\gamma}{r}}$$

On passe facilement de cette formule des tensions de vapeur des gouttelettes à la formule des solubilités des gouttelettes vis-à-vis d'un liquide où elles sont en suspension, en supposant que la solution est une "solution idéale".

$$\frac{c}{c_\infty} = e^{\frac{3v_M}{RT}\,\frac{\gamma}{r}}$$

c est la solubilité d'une gouttelette de rayon r ; c_∞ est la solubilité vraie, γ est la tension superficielle du liquide des gouttelettes dans le liquide de la solution.

Cette formule a été étendue à la solubilité des cristallites, en assimilant le petit cristallite à une sphère.

On a cru pouvoir déterminer expérimentalement γ d'un cristal par cette formule : les résultats sont décevants, l'assimilation à une sphère n'est qu'une grossière approximation ; d'autre part, il est impossible d'obtenir une poudre cristalline fine et exactement calibrée.

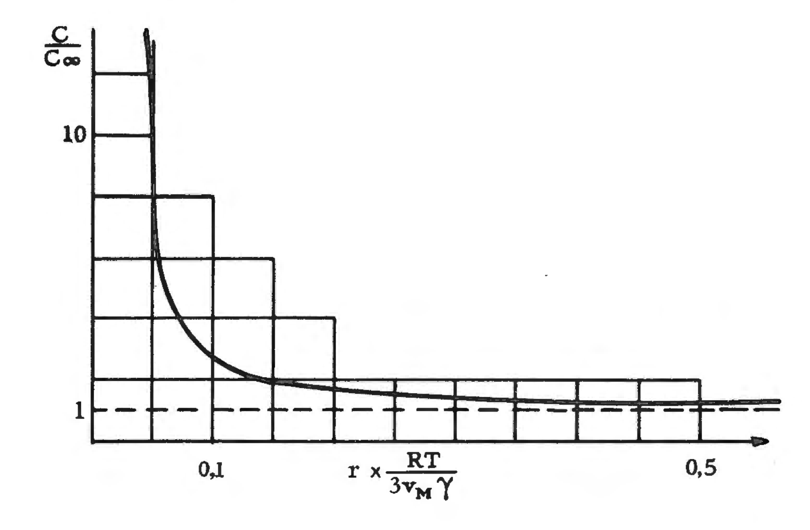


Fig. 23. - Solubilité en fonction du rayon de courbure du grain.

Par exemple, pour le gypse on a obtenu des valeurs qui varient entre 350 et 1 050 ergs/cm² (1).

Une autre remarque, au sujet des cristaux, est que, puisque la solubilité dépend du rayon de courbure, les sommets et les arêtes d'un cristal doivent être beaucoup plus solubles que les faces (voir p. 168).

La formule de Thompson montre que les petits cristaux étant beaucoup plus solubles que les gros, il ne peut y avoir équilibre entre

(1) L'énergie superficielle pourrait être mesurée, théoriquement encore, par l'abaissement du point de sublimation ou du point de fusion, lorsque le solide est fixement divisé ; mais ici encore l'expérience a été décevante.

des cristaux de différentes tailles. Les petits cristaux se dissolvent et les gros vont s'accroitre : on dit que les gros cristaux se nourrissent au dépens des petits.

Ceci a été vérifié expérimentalement et les applications pratiques en sont fort nombreuses : faire "grossir" un précipité par chauffage (pour activer ce passage) est une pratique courante, en analyse chimique, lorsque le précipité est trop fin et passe à travers les filtres.

Une des applications les plus intéressantes consiste en la fabrication de mono-cristaux métalliques. Au départ on retire du creuset un objet en métal formé d'une multitude de petits cristaux. On chauffe à une température inférieure à la température de fusion (recuit). Les gros cristaux se développent et les petits disparaissent : c'est le phénomène de la recristallisation.

Pour accroitre la vitesse de cette transformation on impose, avant le recuit, une déformation légère à l'objet : c'est l'écrouissage critique. Ce faisant on introduit une énergie potentielle qui se répartit différemment entre les gros cristaux et les petits cristaux, si bien que les gros cristaux sont encore avantagés et que les petits cristaux disparaissent encore plus vite. On peut ainsi aboutir, en un petit nombre de recristallisation, à un monocristal (voir livre IV).

Ces phénomènes, en milieu uniquement solide, montrent que la formule de Thompson est encore qualitativement vraie pour les interfaces solide-solide.

2 - PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES DE SURFACE

Cependant la formule de Thompson permet de penser que des grains extrêmement fins (micelles colloidales) devraient nourrir un petit cristal de même nature : par exemple un gel d'alumine ne pourrait pas être stable en présence de cristaux d'hydrargillite, $Al(OH)_3$ ou de diaspore $AlO(OH)$. Or l'expérience montre que le gel est stable. C'est donc que la solubilité ne devient pas infiniment grande quand les grains deviennent extrêmement petits.

La cause, ou l'une des causes, en est l'apparition de charges électriques de surface. Ces phénomènes sont en relation avec l'électrocapillarité étudiée par Helmoltz et Lippmann.

Les molécules superficielles sont chargées d'électricité + ou -, en tout cas de même signe. Par conséquent elles se repoussent et la tension superficielle est diminuée. L'effet est peu sensible lorsque le rapport surface/volume, ou surface spécifique, est faible.

Il devient de plus en plus sensible lorsque la surface spécifique est considérable, il est possible que l'effet électro-capillaire dépasse l'effet Thompson. C'est ce que Knapp a calculé:

$$E\,s = \gamma\,s + \frac{q^2}{2\,\varepsilon\,r} \text{ pour une gouttelette ou un cristallite}$$

$$\frac{\partial E_s}{\partial r} = 8\pi r\gamma - \frac{q^2}{2\varepsilon r^2}$$

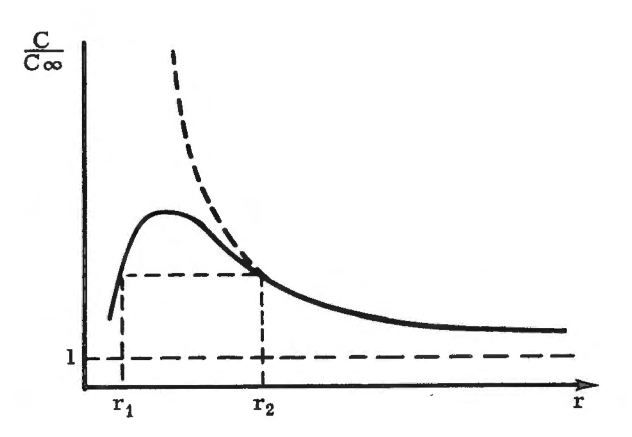


Fig. 24. - Solubilité en fonction du rayon de courbure du grain (correction de Knapp)

pour une molécule gramme divisée en gouttelettes r, il faut multiplier par $\frac{3\,v_M}{4\pi\,r^3}$, nombre de gouttelettes, $\frac{\partial E_s}{\partial r}$ est donc de la forme :

$$\frac{\partial E_s}{\partial r} = \frac{K}{r^2} - \frac{K'}{r^5}$$

dans le cas d'une solution idéale :

$$\frac{\partial E_s}{\partial r} = -RT\frac{dc}{c}$$

$$\frac{K}{r^2} - \frac{K'}{r^5} = -RT\frac{dc}{c}$$

d'où : $RT\,\text{Log}\,\frac{c_2}{c_1} = K\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) - K'\left(\frac{1}{r_2^4} - \frac{1}{r_1^4}\right)$

ou encore : $RT\,\text{Log}\,\frac{c}{c_\infty} = K\frac{1}{r} - K'\frac{1}{r^4}$

La forme de la courbe peut devenir celle que représente la figure : les grains r_1 très fins sont en équilibre avec les grains r_2 plus gros (fig. 24).

D - TENSION INTERFACIALE ENTRE DEUX LIQUIDES - ENTRE UN LIQUIDE ET UN SOLIDE

Lorsqu'une phase 1 est mise en contact avec une phase 2, on met en jeu une <u>énergie d'adhésion</u> ; c'est le travail qu'il faut effectuer pour faire disparaitre les surfaces des phases 1 et 2 et les remplacer par une interface commune 1-2

$$\mathcal{C}_{ad} = \gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2$$

Les énergies totales (γ + L) sont reliées de la même façon

$$U_{ad} = U_{12} - U_1 - U_2$$

Si l'adhésion a été effectuée isothermiquement la <u>chaleur d'adhésion est</u> :

$$Q_{ad} = (\gamma_{12} - \gamma_1 - \gamma_2) + (L_{12} - L_1 - L_2)$$

Lorsqu'une phase 1 est plongée dans une phase 2, on met en jeu une <u>énergie d'immersion</u> : c'est le travail qu'il faut effectuer pour faire disparaitre la surface 1 pour la remplacer par une surface 1-2.

$$\mathcal{C}_{im} = \gamma_{12} - \gamma_1 = \mathcal{C}_{ad} + \gamma_2$$

On définit aussi la <u>chaleur d'immersion</u> (appelée quelquefois <u>chaleur d'adsorption</u>).

$$Q_{im} = Q_{ad} + (\gamma_2 + L_2)$$

Lorsqu'on dépose un liquide sur un autre liquide plus dense, ou sur un solide, on constate en général un étalement. On dit que le liquide "mouille" la surface. L'énergie mise en jeu est l'énergie d'étalement : c'est le travail effectué pour faire disparaitre une unité de surface 2, pour la remplacer par une interface 1-2, en faisant apparaitre une surface 1

$$\mathcal{C}_{et} = \gamma_{12} + \gamma_1 - \gamma_2$$
$$= \mathcal{C}_{ad} + 2\gamma_1 = \mathcal{C}_{ad} + \mathcal{C}_{coh}.$$

$\mathcal{C}_{et}$ est encore appelé coefficient d'étalement. S'il est négatif, le liquide 1 s'étale, s'il est positif, il se rétracte.

1 - ANGLE DE CONTACT

Lorsque la goutte étalée a pris sa forme définitive, on écrit que les tensions, qui s'exercent sur son périmètre, s'équilibrent (fig. 25)

$$\sigma_2 - \sigma_1 \cos\theta_1 - \sigma_{12}\cos\theta_2 = 0$$

L'angle ($\theta_1 + \theta_2$) dépend de la pesanteur donc de la densité des liquides en présence, mais il est toujours d'autant plus faible que γ_{12} est plus faible. Lorsque $\sigma_2 = \sigma_1 + \sigma_{12}$, cet angle est nul : la couche

liquide s'étend indéfiniment, ou plutôt la goutte s'étale jusqu'à sa limite physique : jusqu'à ne former qu'une couche monomoléculaire (H. Devaux).

L'étalement d'un liquide sur un solide se traduit par la relation d'équilibre :

$$\sigma_2 - \sigma_{12} = \sigma_1 \cos\theta$$

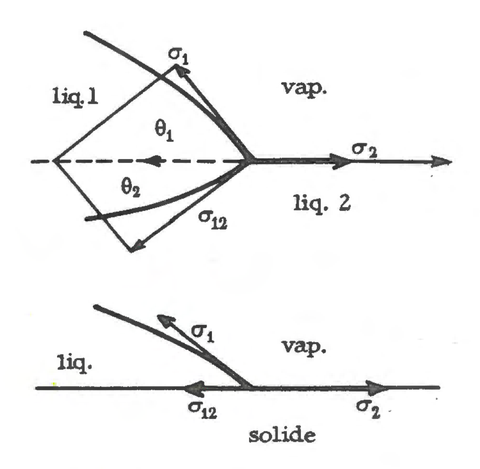


Fig. 25. - Angles de contact.

2 liquides non miscibles, en présence d'un gaz
liquide sur solide, en présence d'un gaz.

L'angle de contact θ permet donc, en théorie de mesurer la différence $\sigma_2 - \sigma_{12}$. Les résultats expérimentaux sont plutôt décevants. En effet, la surface du solide <u>adsorbe</u> les molécules éparses dans l'air et n'est jamais propre : on mesure donc non pas $\sigma_2 - \sigma_{12}$, mais la différence entre σ_2 et la tension superficielle du liquide sur une couche adsorbée. Celle-ci est très variable.

2 - FLOTTATION

Une poudre cristalline est plus ou moins mouillée par les liquides supposons que $\sigma_2 - \sigma_{12} - \sigma_1 = 0$: l'angle θ est nul, l'étalement complet.

De même si $\sigma_2 - \sigma_{12} - \sigma_1 > 0$: en effet, l'angle θ ne peut être négatif. Dans ce cas, $\mathcal{C}_{et}$ est nul ou négatif, c'est-à-dire : $\mathcal{C}_{ad} > \mathcal{C}_{coh}$. Le solide adhère au liquide (ou le liquide au solide) plus fortement que le liquide a lui même : il s'incorpore au liquide. Dans le cas contraire, la poudre n'est pas mouillée, ou mal mouillée par le liquide : elle a du mal à s'incorporer au liquide.

C'est le procédé de flottation, qui sert dans les mines à séparer le minerai de la gangue. Le liquide est une solution d'un produit actif qui rend l'eau "mouillante" par rapport au minerai, et peu mouillante par rapport à la gangue. On accroit l'efficacité du procédé en agitant la boue par barbottage d'air. Il se forme en surface une mousse qui entraine le minerai, mais laisse la gangue.

II - ADSORPTION — FILM D'ADSORPTION

Ces phénomènes de surface nous amènent à étudier l'adsorption. On dit qu'il y a adsorption sur un interface lorsque la composition et la "structure" de la phase fluide (vapeur ou liquide) au contact du support (liquide ou solide) sont modifiées. La couche modifiée est appelée couche d'adsorption. Son épaisseur est variable, depuis une épaisseur moléculaire, jusqu'à une épaisseur d'une centaine de molécules peut-être.

D'ailleurs l'on doit imaginer qu'il y a passage insensible de la "structure" du fluide libre à la "structure" du fluide lié ; dans ces conditions une limite est difficile à définir. Malgré cela la couche adsorbée a une individualité indéniable : on parle de film d'adsorption, comme si elle était franchement limitée.

A - VARIATIONS DE COMPOSITION

Calcul de Gibbs. Gibbs a montré que la concentration superficielle d'une solution (ou d'un mélange gazeux) dépend de la concentration dans la masse, de la température, et de la façon dont la tension superficielle varie en fonction de la concentration.

Le calcul de Gibbs traduit le cycle thermodynamique suivant :

1°) On introduit le volume dv de solvant, sans modifier la surface (la forme de la goutte se modifie) la tension superficielle γ devient :

$$\gamma + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial v}\right)_s dv$$

Le travail produit par la pression osmotique p est :

$$- p\, dv$$

2°) On augmente la surface, le volume restant constant. Le travail fourni est :

$$\left[\gamma + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial v}\right)_s dv\right] ds$$

La pression osmotique est devenue : $p + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v ds$

3°) On retire le volume dv de solvant, sans changer la surface, le travail fourni contre la pression osmotique : $p + \left(\frac{d p}{d s}\right)_v ds$ est :

$$\left[p + \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v ds\right] dv$$

4°) On revient à l'état initial en diminuant la surface de ds sans modifier le volume. Le travail produit est :

$$- \gamma\, ds$$

Le cycle étant parcouru isothermiquement et de manière réversible, nous écrivons que le travail total est nul :

$$- \left(\frac{\partial \gamma}{\partial v}\right)_s dv\, ds = \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v ds\, dv$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial v}\right)_s$$

introduisons c la concentration dans la masse :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_v \left(\frac{\partial c}{\partial s}\right)_v = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_s \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_s$$

d'après Van t'Hoff : $\frac{\partial p}{\partial c} = R\,T$

d'autre part : $c = \frac{n}{v}$; $\frac{d c}{d v} = - \frac{n}{v^2}$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial s}\right)_v = \frac{n}{v^2} \frac{1}{R\,T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_s$$

$$= \frac{1}{v\,R\,T}\, c \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_s$$

Introduisons $c_s - c$, différence entre la concentration superficielle et la concentration dans la masse. En remarquant que les molécules qui disparaissent dans la masse, se retrouvent dans la couche superficielle :

$$- v\, d c = (c_s - c)\, ds$$

$$\left(\frac{d c}{d s}\right)_v = - \frac{c_s - c}{v}$$

on trouve finalement la formule de Gibbs :

$$\frac{c_s - c}{c} = - \frac{1}{R\,T} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c}\right)_s$$

Lorsque $c_s > c$ (adsorption positive), $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ est négatif : la tension superficielle diminue lorsque c augmente. Lorsque $c_s < c$ (adsorption négative), $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$ est positif, la tension superficielle augmente.

1 - ISOTHERME D'ADSORPTION

Nous n'avons fait aucune hypothèse sur $\frac{\partial \gamma}{\partial c}$. La plus simple consiste à supposer que $\frac{\partial \gamma}{\partial c} = k$, constante. (Cette hypothèse est contenue implicitement dans le calcul de Gibbs). Dans ce cas, la concentration superficielle serait proportionnelle à c.

$$\left(\frac{c_s - c}{c}\right)_T = \text{constante, donc } \frac{c_s}{c} = \text{constante}$$

L'isotherme d'adsorption serait une droite. Mais ceci n'est pas vérifié par l'expérience.

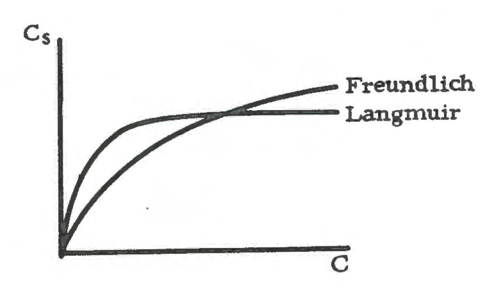


Fig. 26. - Isotherme d'adsorption.

Freundlich a donné, pour représenter les résultats expérimentaux :

$$\text{Log}\left(\frac{c_s - c}{c}\right) = \frac{c}{n} + K$$

n est un nombre plus grand que 1, autrement dit :

$$\frac{c_s - c}{c} = K\, c^{\frac{1}{n}} \quad \text{(isotherme de Freundlich)}$$

on en déduira la variation $\frac{d\gamma}{dc}$

$$K\, c^{\frac{1}{n}} = -\frac{1}{RT}\frac{\partial \gamma}{\partial c}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial c} = -KRT\, c^{\frac{1}{n}} \quad \text{et} \quad \gamma = \gamma_0 - \frac{nKRT}{1+n}\, c^{\frac{1+n}{n}}$$

Volmer a donné une autre loi d'adsorption :

$$\frac{c_s - c}{c} = A + 2\,B\,c \quad \text{(isotherme de Volmer)}$$

d'où

$$\gamma = -\frac{1}{RT}(A\,c + B\,c^2)$$

2 - THÉORIE CINÉTIQUE DE LANGMUIR ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR (Fig. 26)

Langmuir suppose que la couche d'adsorption est monomoléculaire. Soit N le nombre de "sites" par unité de surface, susceptibles d'être occupés par une molécule adsorbée. La couche n'est en général pas complète : soit r le taux des sites réellement occupés ; il y a donc r N sites occupés et (1-r) N sites qui peuvent encore être occupés : on désigne la concentration superficielle dans la couche d'adsorption par $c_s = r\,N$. Considérons le fluide, de concentration superficielle c_o. L'agitation thermique précipite les molécules contre la couche adsorbée. Le choc peut être élastique si la molécule ne sort pas du fluide, ou non élastique, si elle est retenue par la couche. Soit α le taux de condensation c'est-à-dire la probabilité des chocs non élastiques : il y a αc_o chocs non élastiques et $\alpha c_o (1-r)$ molécules qui se condensent sur la couche d'adsorption dans l'unité de temps. Ces molécules sont thermiquement agitées : soit β le taux d'"évaporation", c'est-à-dire la probabilité pour qu'une molécule abandonne la couche. Il s'évapore donc $\beta r N$ molécules dans l'unité de temps. A l'équilibre :

$$\beta\, r\, N = \alpha c_o (1 - r)$$

$$r = \frac{\alpha c_o}{\beta N + \alpha c_o}$$

La concentration superficielle dans la couche est :

$$c_s = r\,N = \frac{\alpha N c_o}{\beta N + \alpha c_o}$$

αc_o est proportionnelle à la concentration c du fluide dans la masse.

$$c_s = \frac{N k c}{\beta N + kc}$$

L'isotherme théorique de Langmuir tend vers une asymptote horizontale $c_s = N$. La couche est alors saturée (fig. 26).

B - DIFFUSION SUPERFICIELLE

L'agitation thermique des molécules incluses dans la couche d'adsorption leur permet de changer de "site". Il y a en effet $\theta N (\theta < 1)$ molécules pour N sites. Mais pour pouvoir affirmer qu'il y a diffusion à l'intérieur de la couche d'adsorption (et non en passant par le liquide) il faut montrer que le temps de séjour moyen des molécules dans la couche (entre la "condensation" et l'"évaporation") est nettement supérieur au temps moyen de séjour dans un site.

Soit ε_{ads} l'énergie d'activation d'une molécule adsorbée, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut communiquer à cette molécule pour la faire sortir de la couche d'adsorption, et soit τ_o la période des oscillations thermiques d'une molécule fixée dans un site. La probabilité de départ d'une molécule adsorbée est, d'après la formule de Boltzmann (voir p. 34).

$$p = e^{-\frac{\varepsilon_{ads}}{kT}}$$

pour chaque choc thermique.

Le temps de séjour moyen d'une molécule est :

$$\tau = \frac{\tau_o}{p} = \tau_o \, e^{+\frac{\varepsilon_{ads}}{kT}}$$

$\frac{\tau}{\tau_o}$ est de l'ordre de 10^4, τ de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} seconde.

Nous calculerons de la même façon le temps de séjour dans un site. Soit ε_{dif} l'énergie d'activation de la diffusion, c'est-à-dire qu'il faut communiquer à une molécule pour qu'elle sorte du site sans sortir de la couche d'adsorption (par conséquent $\varepsilon_{dif} < \varepsilon_{ads}$).

$$p' = e^{-\frac{\varepsilon_{dif}}{kT}}$$

$$\tau' = \tau_o \, e^{+\frac{\varepsilon_{dif}}{kT}}$$

$$\frac{\tau}{\tau'} = e^{\frac{\varepsilon_{ads}-\varepsilon_{dif}}{kT}}$$

supposons par exemple que $\varepsilon_{dif} = \frac{1}{2} \varepsilon_{ads}$

$$\frac{\tau}{\tau'} = e^{\frac{1}{2}\frac{\varepsilon_{ads}}{kT}} = \sqrt{\frac{\tau}{\tau_o}}$$

dans ce cas, une molécule adsorbée peut changer 100 fois de place avant de quitter la couche d'adsorption.

La diffusion "à deux dimensions", dans la couche adsorbée, appelée encore diffusion superficielle, n'est donc pas un phénomène négligeable.

Supposons r très faible : pendant sa "durée de vie", la molécule adsorbée parcourt $\sqrt{\frac{\tau}{\tau'}}\, a_o$, où a_o représente la distance moyenne entre les N sites d'adsorption (problème de la marche au hasard ou "random Walk" voir p. 37).

Dans l'exemple précédent, sa vitesse, pendant la durée de vie est $10^2\, a_o$, probablement de l'ordre du millimètre par seconde.

Le coefficient de diffusion superficielle lié au carré moyen de la distance parcourue par la relation : $D = \frac{1}{2} \frac{\tau}{\tau'} a_o^2$ (voir p. 38).

CONSEQUENCE : La diffusion superficielle joue le rôle d'un régulateur de concentrations : si la concentration baisse en un point de cette couche, le mécanisme de diffusion tend à compenser rapidement cet abaissement par une diffusion tangentielle (voir p. 183).

Si l'on contamine une partie seulement d'une surface cristalline, la contamination s'étend rapidement à toute la surface.

Volmer a mis en évidence l'existence de la diffusion superficielle de la couche de molécules de benzophénone adsorbées sur un cristal de benzophénone. Ce cristal a une tension de vapeur très faible et ne se volatilise pratiquement pas. Mais si l'on fait tomber des gouttes de mercure sur l'une de ses faces, il diminue rapidement, non seulement sur la face en contact avec le mercure mais sur les autres faces. Les gouttes de mercure adsorbent en effet la benzophénone et entrainent des molécules que l'on peut récupérer sur le mercure après l'opération. Le vide créé dans la couche d'adsorption par le départ de ces molécules est rapidement comblé, non tant par le passage sur place des molécules du cristal dans le film, mais par diffusion superficielle des molécules qui proviennent des autres faces : les arêtes du cristal ne sont pas un obstacle à cette diffusion.

C - MESURE DE L'ADSORPTION SUR LES SOLIDES

1°) Si le solide est finement divisé (charbons actifs argiles, catalyseurs) on peut mesurer l'adsorption par voie chimique. Il suffit de doser le fluide, avant et après l'introduction du solide. L'inconvénient de cette méthode est que l'on a beaucoup de difficultés pour mesurer la surface spécifique du solide.

2°) Certains effets superficiels sont très sensibles aux molécules adsorbées c'est ainsi que l'effet thermionique des métaux varie extrêmement vite avec le nombre des molécules gazeuses adsorbées.

De même le potentiel d'électrodes varie sensiblement avec le nombre des ions ou des molécules dissoutes adsorbées sur l'électrode.

De même les effets catalytiques sont très sensibles à certains ions ou molécules étrangères adsorbées (empoisonnement du catalyseur).

3°) Les matières colorantes sont un matériel de choix pour étudier l'adsorption des molécules organiques :

On dose l'abaissement de concentration dans la solution par colorimétrie ; ou bien même, on observe la surface du cristal qui se colore quelquefois fortement par adsorption des matières colorées.

Une méthode du même type utilise, comme adsorbats des traceurs radioactifs.

Deux faits se dégagent des nombreux travaux qui ont été faits à ce sujet :

a) L'adsorption est sélective : en ce sens qu'un même cristal adsorbe certaines molécules et pas d'autres ;

b) Les faces cristallines sont sélectivement actives : un colorant donné ne s'adsorbe que sur certaines faces et pas sur d'autres.

D - MÉCANISME DE L'ADSORPTION SUR UN CRISTAL

Les atomes superficiels du cristal exercent un champ de force extérieur que nous avons représenté par la surface de potentiel (voir p. 6).

Les ions en solution seront attirés sur la face cristalline et se fixeront sur les positions minimales de la surface de potentiel électrostatique (fig. 2).

Les molécules en solution, les molécules gazeuses ou les atomes neutres d'un gaz rare, se fixeront sur les positions minimales de la surface de potentiel du champ de Van der Waals (fig. 27).

On comprend alors en quoi réside la sélectivité de l'adsorption des matières colorantes ; ces grosses molécules seront retenues fortement, si elles peuvent se fixer par plusieurs "pôles actifs": il faut alors que la topographie des pôles actifs sur la molécule s'accorde avec la topographie des positions minimales de la surface cristalline.

La fixation des molécules, atomes ou ions de la première couche adsorbée est donc plus ou moins semblable à une réaction chimique.

d'où le nom de chemisorption que l'on donne aux cas les plus caractéristiques. On a étudié physico-chimiquement la cinétique de l'adsorption en utilisant les théories modernes de la cinétique chimique.

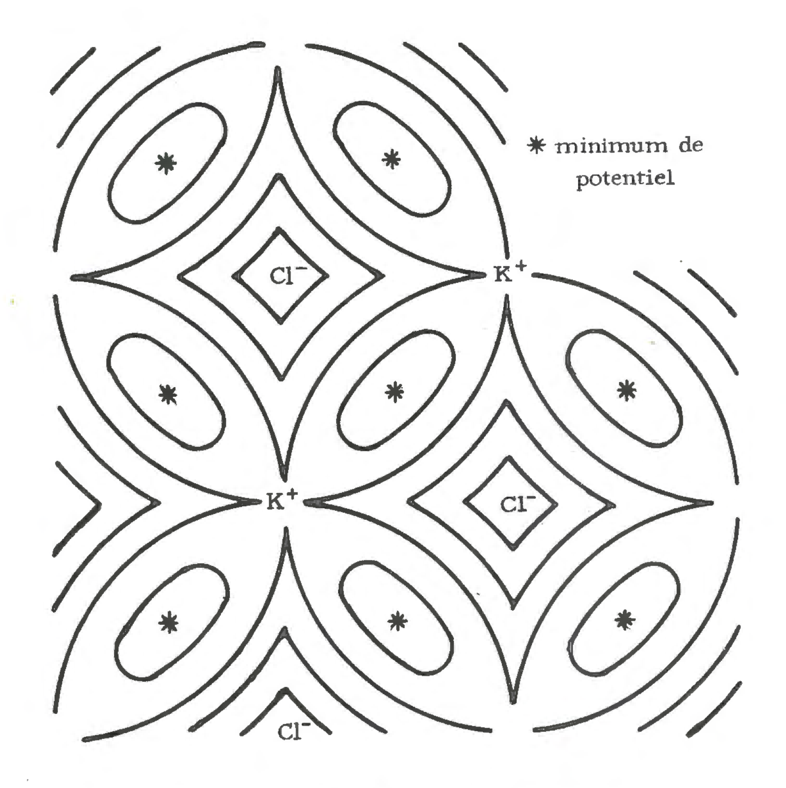


Fig. 27. - Surface de potentiel des forces de Van der Waals, sur la face (001) d'un cristal de K Cl.

STRUCTURE DU FILM D'ADSORPTION

La première couche adsorbée est organisée : elle a une structure qui reflète plus ou moins bien celle de la phase cristalline. Elle est en général très incomplète (taux r du calcul de Langmuir), et, même saturée, doit être encore plus ou moins déficitaire.

Mais en général l'adsorption ne se limite pas à une seule couche moléculaire : en effet il est souvent possible de la mettre en évidence par voie optique. Cela veut dire que l'épaisseur de la couche est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde lumineuses : cela correspondrait à plusieurs centaines de couches atomiques.

Ainsi Miers a pu mettre en évidence l'existence d'un film d'adsorption au contact d'un cristal et de sa solution saturée en mesurant le rapport des indices n_{liq} du liquide et n_{cr} du cristal par les méthodes de réflexion totale : on sait que : $\frac{n_{liq}}{n_{cr}} = \sin i_{limite}$

Il a constaté que l'on trouvait ainsi un indice n_{liq} légèrement supérieur à celui que l'on peut déterminer sur la solution elle-même. Cela montre que la solution présente une plus forte densité au contact immédiat du cristal.

De même le fait que l'on peut observer fréquemment des faces colorées par adsorption de molécules colorantes, montre qu'il y a indubitablement adsorption de plusieurs couches de molécules.

Il faut donc supposer que dans beaucoup de cas, l'action des atomes du cristal se transmet assez loin ; ceci est impossible à admettre sans un mécanisme coopératif d'organisation des molécules adsorbées : la première couche adsorbée possède une structure qui organise la deuxième couche et de même la structure de la deuxième couche organise la troisieme ; ainsi de suite, l'effet coopératif allant en s'atténuant pour disparaitre peu à peu.

Il est difficile de déterminer la structure du film d'adsorption, son épaisseur n'étant pas suffisante pour qu'on puisse l'étudier par diffraction des rayons X. On ne peut l'atteindre qu'indirectement par les méthodes physiochimiques d'analyse cinétique de la formation des films d'adsorption ou d'analyse des isothermes d'adsorption. On cherche à déterminer alors par le calcul la courbe de la répartition d'énergie $N(\varepsilon)$: cette courbe représente le nombre N d'atomes adsorbés dont l'énergie d'adsorption est comprise entre ε et $(\varepsilon + d\varepsilon)$.

Elle est fonction à la fois de la distribution des atomes dans le cristal, de la distribution des atomes dans la couche adsorbée et dans le fluide non adsorbé.

Ces méthodes sont difficiles et n'ont pas encore conduit à des résultats probants.

E - PHÉNOMÈNES SUPERFICIELS AU CONTACT DE DEUX SOLIDES

1°) Les deux solides sont des cristaux de même espèce orientés différemment. Le joint de grain représente une couche de passage dont la structure est troublée : on ne sait si cette structure s'apparente à celle d'un cristal comportant une grande quantité de dislocations (voir livre IV) ou si l'on doit parler d'une couche amorphe. En tous cas l'analogie avec une interface est certaine.

Les phénomènes de diffusion superficielle y sont très actifs. Lorsqu'on étudie la diffusion solide dans un échantillon polycristallin, elle joue un rôle non négligeable et quelquefois prépondérant. Les tensions superficielles qui ont pour siège ces joints de grains, ont également une influence sur les propriétés mécaniques de l'échantillon.

EXEMPLE : Recristallisation des fils de cuivre pour diminuer leur rigidité.

2°) Les deux solides sont des cristaux d'espèces différentes adhérents l'un à l'autre par suite du procédé de cristallisation.

Si la cristallisation est ménagée (suffisamment lente, proche des conditions de réversibilité), on constate souvent une orientation de l'un des cristaux par rapport à l'autre (voir épitaxie : p. 206, précipitation entectique : p. 38).

Les cristaux sont accolés suivant des plans déterminés (quelquefois des rangées) de leur deux structures. Les mailles planes en regard se correspondent plus ou moins bien et les sites atomiques également.

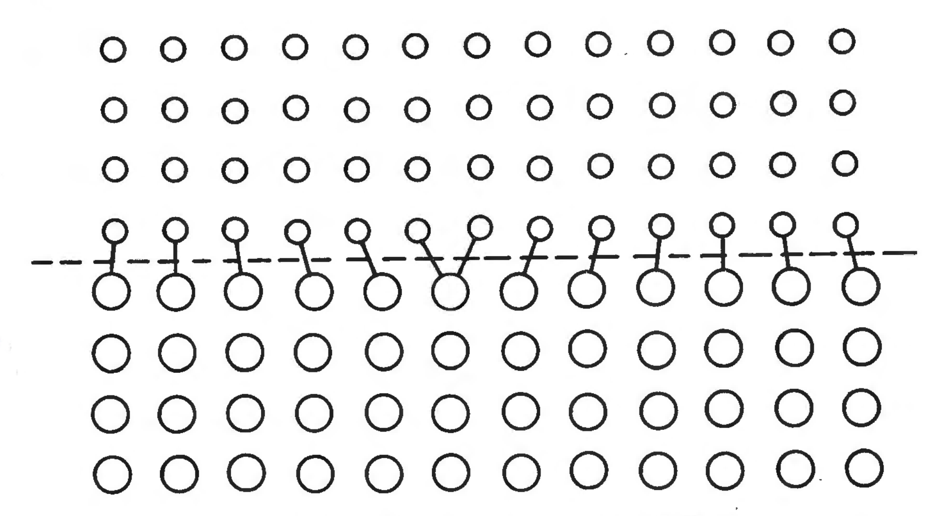


Fig. 28. - Accord entre deux phases cristallines.

La figure 28 représente schématiquement ce contact de deux phases solides orientées l'une par l'autre. Du fait que la correspondance des réseaux plans est approchée, les liaisons interatomiques entre les deux cristaux déplacent légèrement les atomes par rapport à leurs sites normaux. Il s'ensuit des tensions localisées sur le voisinage de la surface de contact. Les énergies mises en jeu pour déplacer les atomes constituent l'essentiel de l'énergie interfaciale entre les deux

solides ; les tensions dues à ces déplacements coopèrent pour créer une tension superficielle.

On imagine alors le mécanisme de l'orientation réciproque des deux cristaux. Si la cristallisation se fait d'une manière réversible, les particules cristallines bien orientées, celles dont la tension interfaciale est la plus faible, ont une énergie libre totale (énergies libres des deux cristaux plus énergie superficielle) plus faible que les autres. Elles se développeront mieux et plus vite que les autres. La diffusion dans le milieu de cristallisation, et la diffusion superficielle joueront en faveur des plus stables : les particules mal orientées doivent disparaitre et "nourrir" les mieux orientées.

L'étude de l'altération des surfaces, en particulier de l'oxydation des surfaces métalliques (étude dont l'intérêt industriel est majeur) relève de cet ordre de phénomènes de contact entre deux solides. Ces études peuvent être faites par diffraction des rayons électroniques dans la pellicule superficielle et des résultats intéressants ont pu en être déduits sur la structure de ces pellicules, le degré de leur orientation par rapport au support. La cinétique de l'altération des surfaces dépend non seulement des phénomènes d'adsorption (de l'oxygène) mais également des phénomènes de diffusion solide (voir p. 27).

CHAPITRE V

POLYMORPHISME

A - DÉFINITIONS

On dit qu'une espèce chimique est polymorphe lorsqu'elle correspond à plusieurs espèces minérales.

Ces espèces minérales ont même composition chimique mais leurs structures sont différentes et correspondent à des mailles cristallines différentes. Les rayons X permettent de déterminer aisément ces différences de maille : les modifications brusques des diagrammes de diffraction (et particulièrement des diagrammes de poudre) constituent le critère du polymorphisme.

Lorsqu'il s'agit d'un élément pur et non pas d'un composé chimique on parle d'allotropie, et non de polymorphisme.

EXEMPLES :

- Soufre orthorhombique (dit octaédrique)
- Soufre monoclinique (dit prismatique)
- soufre élastique

- Fer α cubique centré
- Fer γ cubique faces centrées

(le fer β est du fer α paramagnétique)

- Carbone cubique (diamant)
- Carbone hexagonal (graphite)

- Zn S cubique (blende)
- Zn S hexagonal (Wurtzite)

- $CaCO_3$ rhomboédrique (calcite)
- $CaCO_3$ orthorhombique (aragonite)

Etc...

Les espèces polymorphes sont stables dans un domaine thermodynamique (pression, volume, température) déterminé. Lorsque deux espèces minérales d'une même espèce chimique sont en équilibre

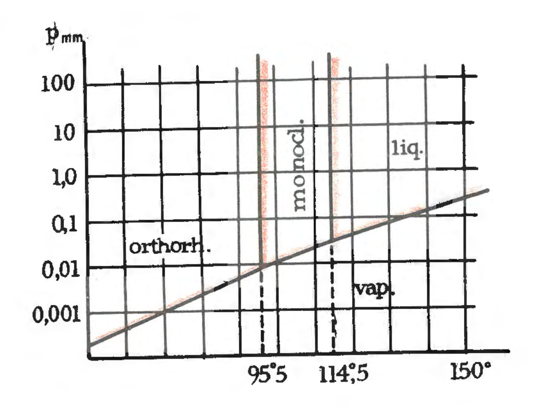


Fig. 29. - Diagramme thermique des états du soufre.

le système est monovariant (n - 2 + φ = 1) : à une pression donnée correspond une température d'équilibre. Ainsi les domaines de stabilité sont limités par des domaines monovariants représentés par des courbes sur le diagramme pression-température.

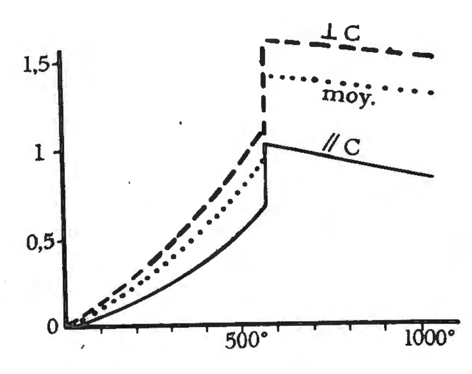


Fig. 30 a. - Discontinuités dans l'expansion thermique du quartz.

On appelle <u>transition</u> le passage d'une espèce minérale à une autre espèce minérale. <u>Le point de transition</u>, pour une pression donnée, correspond à la température d'équilibre des deux phases (un point sur la courbe d'équilibre).

La transition est accompagnée d'un effet calorique : <u>chaleur latente de transformation</u>, adsorbée (L positif), lorsque l'on passe de l'espèce stable à basse température à l'espèce stable à haute température (voir

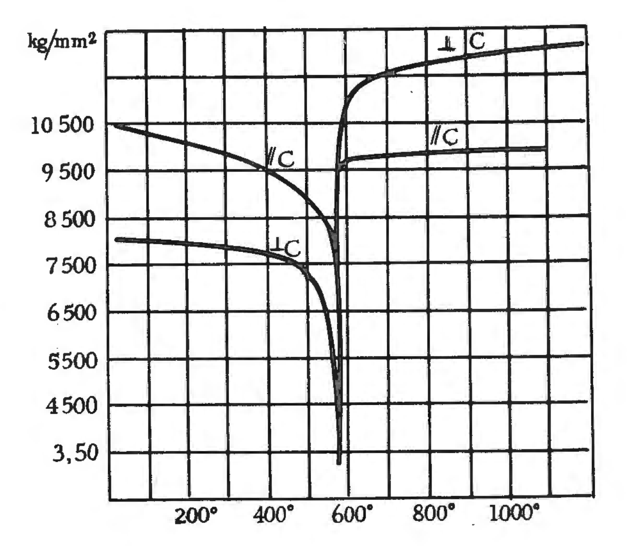


Fig. 30 b. - Discontinuités dans les modules d'élasticité du quartz.

p. 26). La détermination d'une chaleur latente est le deuxième critère du polymorphisme, moins absolu que le premier (diagramme de diffraction des rayons X) parce que cette chaleur latente peut être très

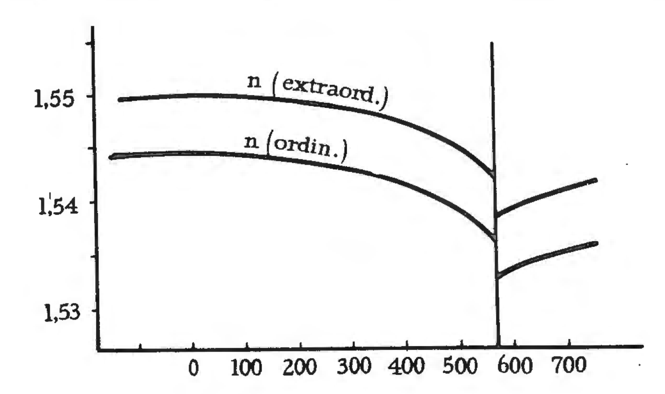


Fig. 30 c. - Discontinuités dans les indices de réfraction du quartz.

faible et passer inaperçue, ou même nulle comme dans la transformation martensitique (voir p. 84).

Dans de nombreux cas, on n'a pas su créer les conditions physiques pour observer la transition et par conséquent pour mesurer la chaleur latente (par exemple diamant $\xrightarrow{1\ 890°}$ graphite, ou blende $\xrightarrow{1\ 020°}$ Wurtzite.

Toutes les propriétés physiques et mécaniques des deux espèces minérales sont différentes. Au point de transition, l'étude de la variation d'une de ces propriétés montre une discontinuité (fig. 30).

Les variations de la densité, de la dilatation thermique, des indices de réfraction, des propriétés électriques, des propriétés magnétiques, de la chaleur spécifique sont les effets les plus souvent étudiés pour déterminer le point de transition.

B - MOYENS D'ÉTUDE

1 - VARIATIONS DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE

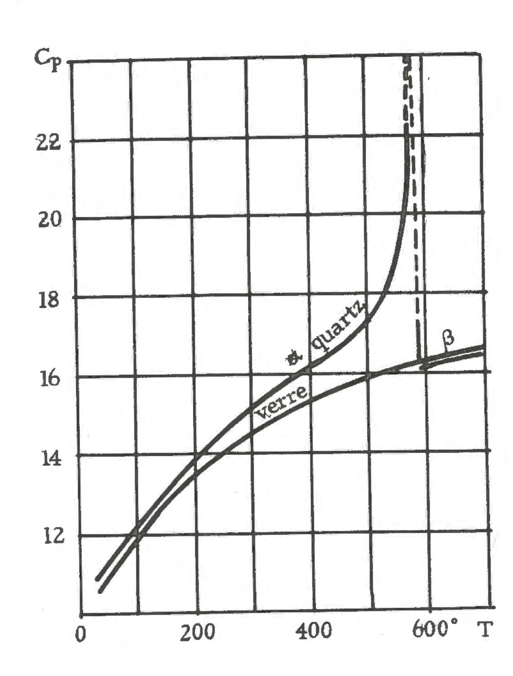


Fig. 31. - Chaleur spécifique du quartz, comparée à celle du verre de silice (d'après Moser 1936)

L'étude de la variation de la chaleur spécifique est très instructive. Pour beaucoup d'espèces polymorphes, la chaleur spécifique (voir Chapitre II) présente une anomalie positive avant le point de transition. Cette anomalie, croissante avec la température, présente

un maximum aigu pour la température de transition puis reprend brusquement une valeur normale. La forme caractéristique de cette courbe, l'a fait appeler "anomalie λ " à cause de sa ressemblance avec la lettre grecque.

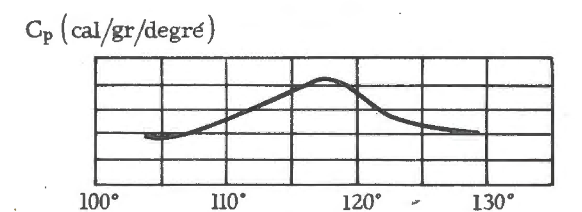


Fig. 32. - Chaleur spécifique du $BaTiO_3$ (d'après Blattner et Merz 1948)

Les anomalies λ sont caractéristiques d'une sorte de polymorphisme que l'on nomme transitions de second ordre. Le domaine de températures qu'elles couvrent est très variable suivant les cas, ainsi que l'amplitude maxima.

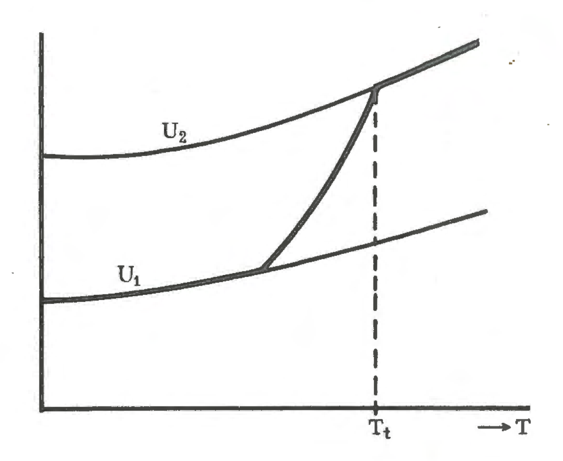


Fig. 33. - Variation de l'énergie interne lors d'une transformation du 2e ordre.

Quand le domaine de température devient très étroit, (quelques dixièmes de degré), on est en droit d'assimiler l'anomalie de chaleur spécifique à une chaleur latente. A la limite, on définit une nouvelle sorte de polymorphisme, caractérisée par une chaleur latente au point de transition, non précédée d'une anomalie de chaleur spécifique c'est une transition de premier ordre.

Du point de vue thermodynamique, rien ne différencie ce type de transition de premier ordre, d'une transformation de phase, comme la fusion ou la vaporisation (voir fig. 3). Au contraire la courbe U (T) ou H (T) d'une transformation de deuxième ordre s'en distingue par l'absence de discontinuité. La discontinuité est remplacée par un point anguleux qui correspond à la température de transition.

2 - COURBES A.T.D.

Lorsque l'on échauffe, à vitesse constante, dans le même bloc chauffant, un corps sujet à une transformation polymorphique, et un corps neutre qui ne se transforme pas, ils prennent la même température (celle du bloc chauffant), tant qu'il n'y a pas d'effet thermique. L'effet thermique, dû à la transition dans le premier corps, fait que la température reste légèrement plus basse que celle du corps de

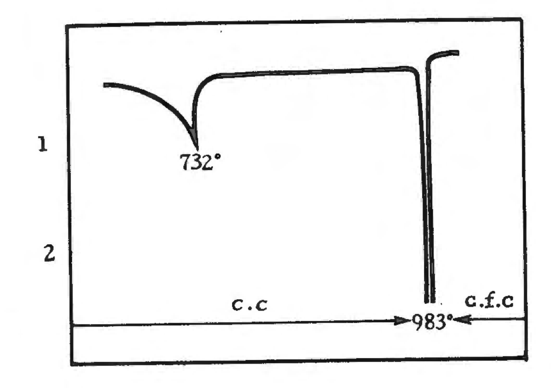


Fig. 34. - Courbe A T D de l'alliage Fe Co.
Transformation de second ordre précédent une transformation de premier ordre.
(en ordonnées temps pour une variation de 10 millivolts, en minutes).

référence. Le circuit thermoélectrique accuse alors un courant proportionnel à la différence des températures : le style inscripteur marque un "crochet endothermique" tant que cet effet thermique se fait sentir. Le "crochet" est plus large et moins prononcé pour une transition de deuxième ordre que pour une transition de premier ordre.

Par refroidissement on observe l'effet inverse : le corps qui se transforme reste à une température légèrement supérieure à celle du corps de référence ; cela se traduit par un "crochet exothermique".

Théoriquement ce crochet exothermique devrait être équivalent au crochet endothermique et s'observer à la même température. Ce

n'est pas le cas. Les crochets sont légèrement décalés : le crochet endothermique vers les hautes températures, le crochet exothermique vers les basses températures. Le décalage entre les deux crochets augmente si l'on augmente la vitesse d'échauffement et la vitesse de refroidissement du bloc. Cela dénote un retard au changement d'état (1).

C - RETARDS AU CHANGEMENT D'ÉTAT - ÉNERGIE DE BARRIÈRE

C'est un phénomène général, qui caractérise toutes les transformations de phases, sauf la fusion et la vaporisation des cristaux. Les transitions : phase cristalline I ⟶ phase cristalline II en sont affectées, comme en sont affectées les cristallisations à partir d'un liquide ou d'une vapeur (voir p. 157), (de même que la vaporisation d'un liquide ou la liquéfaction d'une vapeur).

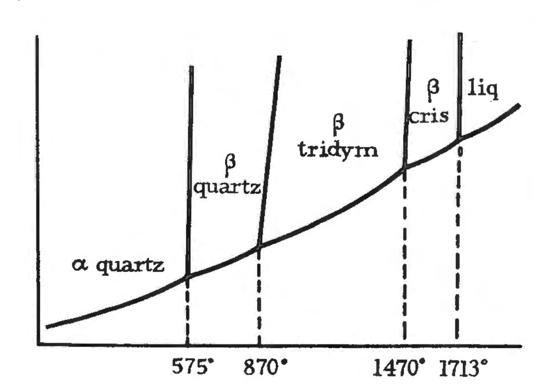


Fig. 35. - Diagramme thermique théorique de la silice
(d'après Fenner).

Les transitions du deuxième ordre présentent des retards relativement faibles, tandis que certaines transitions du premier ordre présentent des retards considérables. Un cas typique est celui de la tridymite (Si O_2 pseudo-hexagonale) ou de la cristobalite (Si O_2 pseudo-cubique) que l'on trouve à l'état naturel dans des laves, appelées trachytes, relativement récentes. Or la tridymite n'est stable qu'au dessus de 870°, et la cristobalite n'est stable qu'au dessus de 1470°.

(1) Il est pratiquement impossible de supprimer complètement ce décalage. Il faudrait pour cela que la température de chauffe évolue très lentement, mais alors la différence de température entre les deux corps serait très faible, inférieure à la sensibilité de l'appareil.

A la température ordinaire c'est le quartz qui est l'espèce stable ($Si\,O_2$ pseudo-hexagonale). Le tableau suivant montre les diverses transitions des espèces de silice :

liquide		
↑ 1 713°		
cristobalite β cubique	⇄ 268°	cristobalite α pseudo-cubique (orthorhombique)
↓ 1 470°		
tridymite β hexagonale	⇄ 105°	tridymite α pseudo-hexagonale (orthorhombique)
↓ 870°		
quartz β hexagonal (hémiédrie énantiom.)	⇄ 575°	quartz α pseudo-hexagonale (rhomboédrique énantiom.) (1).

Normalement, au cours du refroidissement, extrèmement lent de ces laves, la cristobalite et la tridymite auraient dû se transformer en quartz. Il n'en a rien été : ici le retard au changement d'état est de l'ordre des temps géologiques et se chiffre en 10^6 années (2).

Toutefois de tels retards au changement d'état sont exceptionnels : en général ils se comptent en heures ou en jours. Ils sont très variables d'une expérience à l'autre. Bien que toutes les transitions soient, par définition réversibles, nous voyons donc qu'il faut distinguer les transformations pratiquement réversibles (par exemple : transition de deuxième ordre) et les transformations pratiquement irréversibles (certaines transitions de premier ordre).

Dire qu'il y a retard, c'est dire que la probabilité de changement d'état est faible (pratiquement nulle pour les espèces de $Si\,O_2$) et parler de probabilité en chimie-physique conduit à envisager une énergie d'activation. Supposons les deux phases en présence : pour passer de l'état 1 à l'état 2 plus stable, il faut communiquer à chaque atome par agitation thermique une énergie ε_{12}. La probabilité, suivant Boltzmann (voir p. 34) est :

$$p_{12} = e^{\frac{-\varepsilon_{12}}{kT}}$$

inversement :

$$p_{21} = e^{\frac{-\varepsilon_{21}}{kT}}$$

(1) En haut et à gauche, les espèces stables à hautes températures.
⇄ transitions pratiquement réversibles,
→ transitions pratiquement irréversibles.

(2) Même remarque pour le diamant qui devrait se transformer en graphite à 1 890°, pour la blende qui devrait se transformer en wurtzite à 1 020°.

Nous supposerons que ε_{12} et ε_{21} varient toutes deux avec la température. Au point de transition $p_{12} = p_{21}$: il y a équilibre parce que $\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21}$. Au-dessus du point de transition $\varepsilon_{12} < \varepsilon_{21}$ donc $p_{12} > p_{21}$ la transition s'opère dans le sens 1 ⟶ 2. Au-dessous du point de transition c'est le contraire.

Les retards au changement d'état sont inversement proportionnels aux probabilités. Les transitions obtenues par refroidissement : (2 ⟶ 1) sont affectées de retards plus considérables que celles obtenues par réchauffement.

D - TRANSITIONS PRATIQUEMENT REVERSIBLES

1 - CHANGEMENT DE STRUCTURE DANS LE CAS DE TRANSITIONS PRATIQUEMENT REVERSIBLE

Nous avons vu que, lorsqu'il y a transformation solide par élévation de température, l'espèce stable à température élevée correspond à l'énergie interne la plus élevée (relâchement ou rupture de certaines

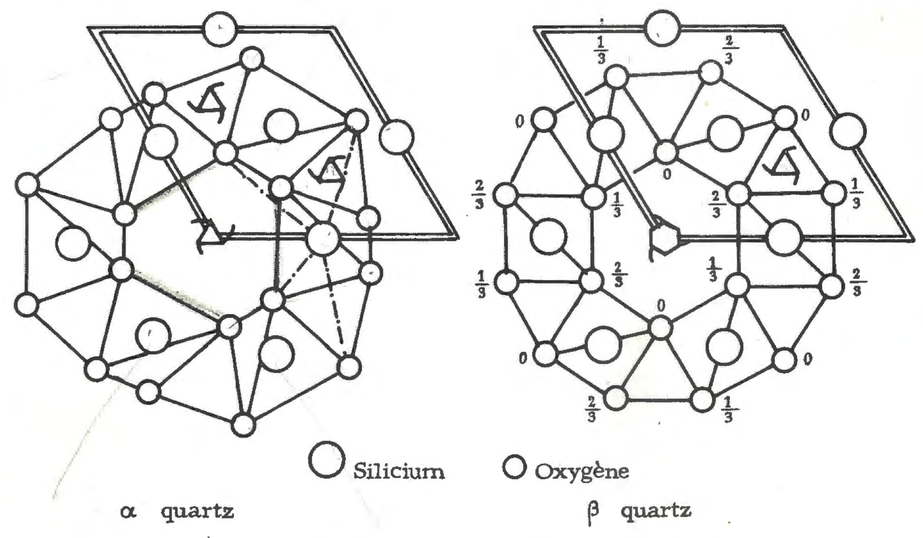


Fig. 36. - Schéma de structures des quartz α et β ; projections sur le plan perpendiculaire à l'axe principal.

liaisons) et à la structure qui permet une agitation thermique plus libre. Nous allons citer quelques exemples : d'autres exemples seront décrits dans le livre IV (transformations ferro-magnétiques et ferro-électriques).

Premier exemple : Déplacements d'atomes

$$\text{quartz } \alpha \underset{575°}{\rightleftharpoons} \text{quartz } \beta$$ (type de transition du 2e ordre)

Le quartz β (voir livre I) est formé de tétraèdres soudés entre eux par leurs sommets : Si est entouré tétraédriquement par 4 oxygènes, et chaque oxygène est lié à 2 sillicium) le squelette a une symétrie hexagonale (6_2) et la structure appartient au groupe hémièdre énantiomorphe.

Le quartz α résulte d'une déformation du squelette et des tétraèdres, telle que la symétrie est réduite à la classe rhomboédrique : la structure appartient au groupe hémièdre C - 3_12. Les premières liaisons Si - O, pratiquement covalentes, ne sont guère modifiées (modification d'angle entre les liaisons), mais les secondes liaisons entre un silicium et les oxygènes d'un tétraèdre voisin, sont plus courtes dans la forme α , donc plus fortes : au-dessus de 575°, l'agitation thermique est assez intense pour rompre ces liaisons secondaires faibles ; la suppression des tensions dues à ces liaisons permet aux tétraèdres de prendre une figure plus régulière. La symétrie du squelette β est plus élevée que celle du squelette α : c'est une règle générale.

Deuxième exemple : Rotation - déplacements de molécules

Le paradichlorobenzène se présente sous deux formes du point de transition du 2e ordre à 31°5.

II - Cl - C_6H_4 - Cl : a = 7,32 Å. b = 5,95 Å, c = 3,98 Å
(triclinique) α = 93° , β = 11°30', γ = 93°30'

I - Cl - C H - Cl : a = 14,80 Å, b = 5,78 Å, c = 3,99 Å
(monoclinique) α = 90° , β = 113° , γ = 90°

Dans l'espèce triclinique, toutes les molécules sont parallèles. Dans l'espèce monoclinique, une molécule sur deux s'est retournée et un nouvel arrangement en est résulté : ici la symétrie de la structure II est plus basse que celle de la structure I.

Cas similaire : le soufre orthorhombique au-dessous de 95°5, devient monoclinique au-dessus.

Dans ces deux cas, l'espèce symétrique est celle qui est stable à basse température.

Ceci n'est pas exceptionnel, quand il s'agit de structures moléculaires.

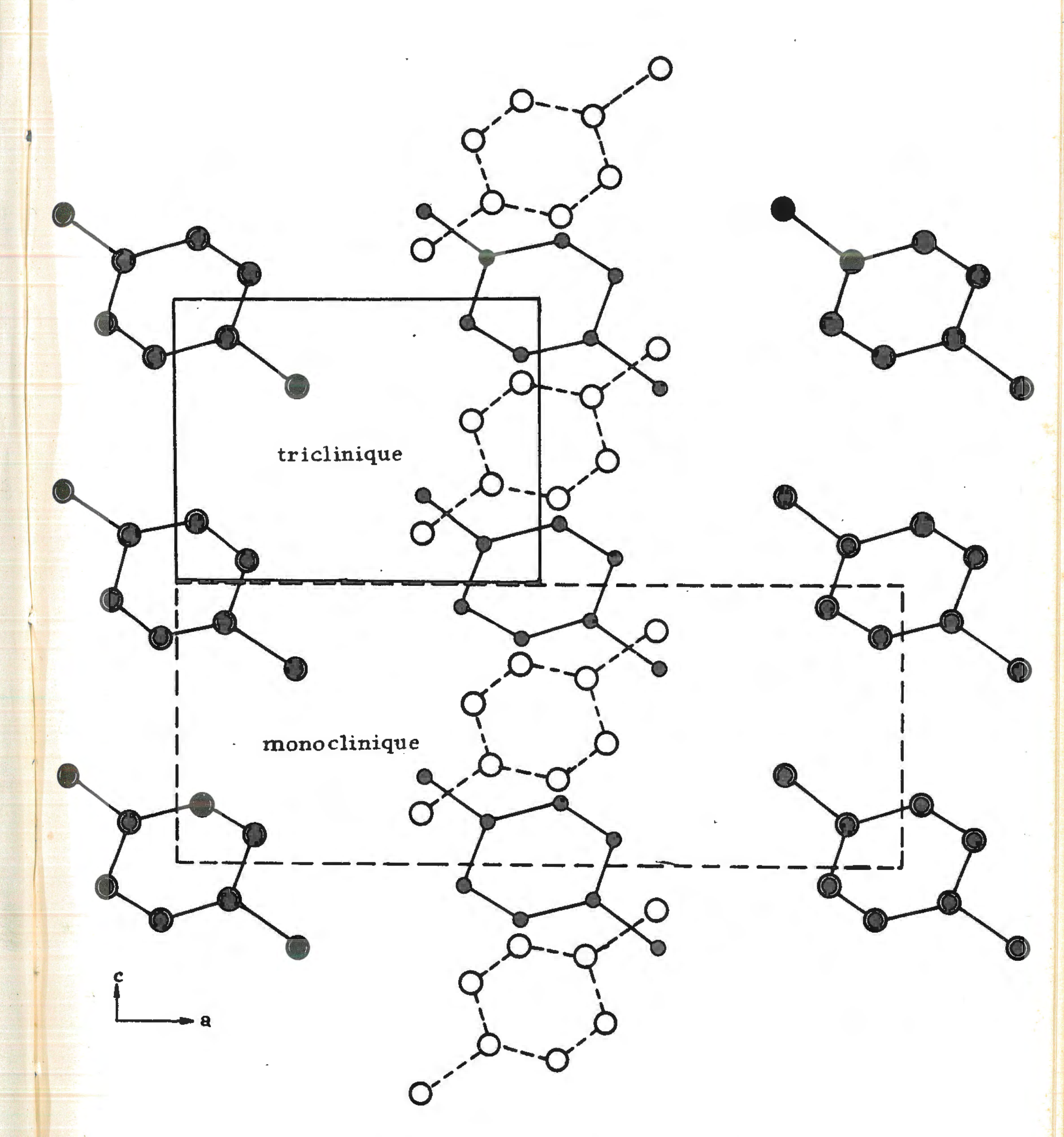


Fig. 37. - Paradichlorobenzène triclinique
Paradichlorobenzène monoclinique
Superposition des deux structures
La transformation résulte d'une rotation
de molécules (affectant la moitié des molécules)
suivi d'une translation.

Troisième exemple : Ions tournants

Le nitrate d'ammonium est très polymorphe (transitions du 2e ordre).

IV - NH_4NO_3 cubique
⇅ 126°
III - NH_4NO_3 quadratique
⇅ 82°8
II - NH_4NO_3 orthorhombique
⇅ 32°4 (pseudo-rhomboédrique)
I - NH_4NO_3 orthorhombique

Dans les structures I, II, III, les ions triangulaires $(NO_3)^-$ présentent une orientation bien définie dans la structure. Dans la structure IV, qui est du même type que Cs Cl (voir livre I), il prend, comme Cl^- du chlorure, une symétrie sphérique : tout se passe comme s'il tournait isotropiquement autour de son centre. On dit que $(NO_3)^-$ devient un ion tournant : au-dessus de 126° l'agitation thermique a donc rompu les liaisons secondaires, qui maintenaient l'ion $(NO_3)^-$ dans une orientation fixe. Seules les forces ioniques (hétéropolaires s'exercent entre les masses sphériques $(NO_3)^-$ et $(NH_4)^+$ et maintiennent les ions en place dans l'espèce cubique. La symétrie de la structure croit de l'espèce I à l'espèce IV.

Quatrième exemple : Molécules tournantes

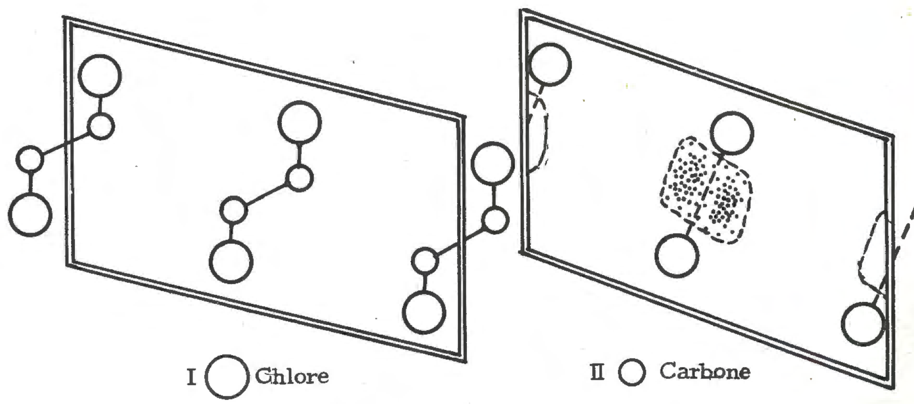


Fig. 38. - Dichloroéthane en dessous et au-dessus de -96°
I molécules immobiles
II molécules tournantes

Le dichloréthane Cl - CH_2 - CH_2 - Cl présente une transition du 2e ordre à - 96°C. L'anomalie λ des chaleurs spécifiques s'étend sur un domaine de températures très large.

Les mailles monocliniques sont assez proches dans les deux espèces.

II - a = 4,66 Å b = 5,42 Å c = 8,88 Å β = 103°30'
⇅ -96°
I - a = 5,04 Å b = 5,50 Å c = 8,0 Å β = 109°30'

Les molécules sont immobilisées dans la structure I, alors qu'elles tournent, semble-t-il isotropiquement, autour de l'axe Cl - Cl des atomes lourds, dans la structure II.

Cinquième exemple : Dilatation anisotrope

Le Cs Cl présente une transition du 1er ordre à 460°

II - Cs Cl cubique faces centrées (type Na Cl)
⇅ 460°
I - Cs Cl cubique simple (type Cs Cl)

Dans la structure I, le nombre de chlores liés à l'ion Cs^+ est 8 (coordination cubique) ; dans la structure II il n'est plus que de 6 (coordination octaédrique) : il y a donc transformation des premières liaisons de type ionique, et non pas seulement des deuxièmes liaisons. Il semble que l'on passe de l'une à l'autre structure par étirement de la maille cubique de I dans le sens d'une des grandes diagonales. Ce serait aussi le cas de la transformation du fer.

Fer α ⇌ Fer γ
c. centré 910° c.f.c.

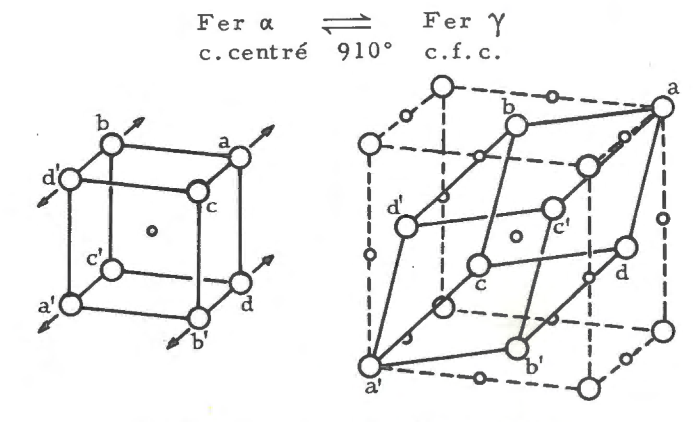


Fig. 39. - Transformation d'un cube simple en cubes faces-centrées (cas de Cs Cl)

2 - MÉCANISME DES TRANSITIONS PRATIQUEMENT REVERSIBLES

Toutes ces transformations sont donc caractérisées par des changements peu importants de structure : des déplacements d'atomes, ou de molécules suffisent à créer les conditions de ces transformations. Lorsqu'on peut observer au microscope une transition on voit

apparaitre, au sein du cristal I, des germes épars de cristaux II. Ces germes apparaissent plus ou moins tardivement. Lorsqu'ils sont apparus, ils se développent rapidement de façon à envahir tout le volume du cristal primitif : la transformation est alors achevée.

C'est ce qu'on appelle le mécanisme germination - croissance qui caractérise donc les transformations réversibles.

Le premier stade - germination - est un processus difficile, auquel est dû en grande partie, sinon totalement, le retard au changement d'état. Nous nous étendrons plus tard sur le mécanisme des germinations (voir p. 145). Mais d'ores et déjà nous pouvons dire que pour qu'un germe soit stable, dans un cristal à une température donnée, il faut qu'il soit suffisamment gros - C'est la grosseur critique de germe. La grosseur critique de germe est fonction de la différence ($T - T_t$) de la température d'observation et de la température de transition : plus ($T - T_t$) est grand, plus faible est la grosseur critique.

Au voisinage de T_t, lorsque ($T - T_t$) est petit, les seuls germes viables sont de grande taille (par exemple plusieurs centaines d'atomes) la probabilité de leur formation est très faible. Si $p = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ est la probabilité (selon Boltzmann) du déplacement d'une molécule de la position I à la position II, la probabilité pour que deux molécules contigües soient modifiées ensemble est p^2 et, pour Nc molécules contigües, p^{Nc}. Comme $p < 1$ la probabilité de formation d'un germe stable décroît très vite quand Nc croît.

Le deuxième stade - croissance - est rapide. On peut quelquefois mesurer la vitesse de croissance de ces germes : elle est fonction de la différence ($T - T_t$). Elle s'annule à la température T_t, ainsi qu'on a pu l'observer sur la transition du paradichlorobenzène à 31°5. A cette température $p_{12} = p_{21}$, et la limite qui sépare les deux phases ne change pas. De part et d'autre de cette température, la limite se déplace dans un sens ou dans l'autre avec une vitesse d'autant plus grande que $|T - T_t|$ est plus grand.

Cette croissance est accélérée par l'effet coopératif cristallin ; lorsque le germe a atteint une grosseur suffisante, les atomes s'ordonnent d'eux-mêmes autour de lui, de façon à continuer son réseau cristallin, contribuant ainsi à sa croissance rapide.

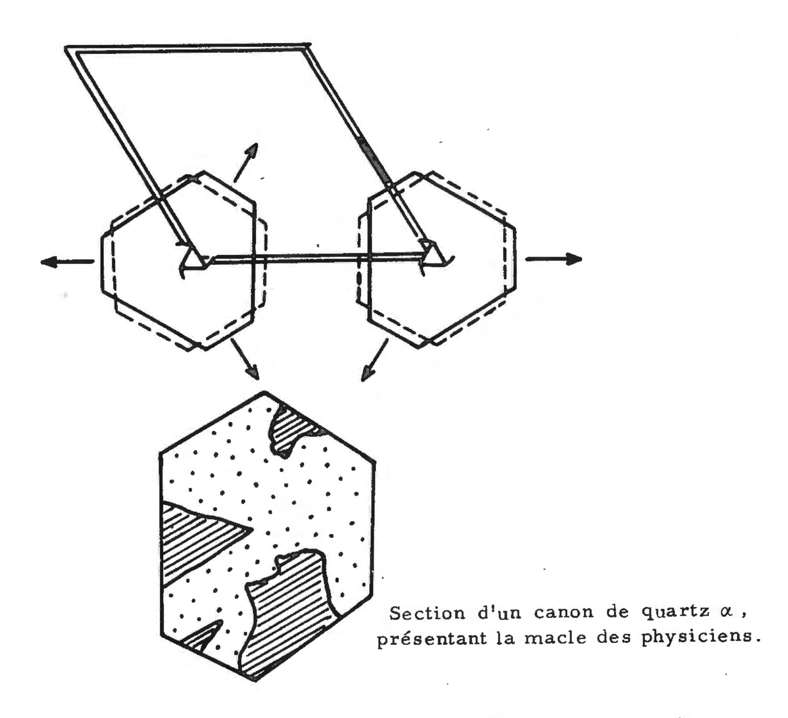
Ainsi la marche d'une transformation dépend de trois facteurs : l'énergie de barrière, qui règle la probabilité de déplacement des atomes et que l'on peut comparer à l'énergie d'activation dans la diffusion de Frenkel (voir p. 35) ; la valeur de Nc, grosseur critique de germe, qui commande le retard de la transformation; l'effet coopératif qui règle la vitesse de croissance des germes. D'où l'extrême variété que l'on observe dans les modalités des transformations polymorphes.

Une remarque encore : dans les transformations du 2e ordre on observe, semble-t-il, avant la transformation, une agitation thermique de plus en plus anisotrope, qui prépare le changement de position des atomes : par exemple, dans le paradichlorobenzène, les molécules vibrent de plus en plus autour d'un axe de rotation qui est à peu près celui autour duquel il faut faire tourner la molécule pour l'amener de la position I à la position II. De même dans les structures à molécules tournantes, avant la transition, l'amplitude des librations des molécules autour de leur axe de rotation devient de plus en plus forte.

L'énergie adsorbée par cette anomalie d'agitation thermique correspond à l'anomalie λ de la courbe des chaleurs spécifiques.

3 - MACLES DE TRANSFORMATION DANS LE CAS DE TRANSFORMATIONS PRATIQUEMENT REVERSIBLES

Lorsque la transformation résulte de déplacements relativement faibles d'atomes, les deux cristaux ont nécessairement des mailles



Section d'un canon de quartz α, présentant la macle des physiciens.

Fig. 40. - Les deux orientations possibles du motif quartz α dans la maille multiple hexagonale (pour la compréhension de ce schéma, se reporter à la figure 36).

communes (mailles simples quelquefois mailles multiples) et le cristal de I qui apparait par refroidissement est orienté dans le cristal II.

Prenons l'exemple du quartz. Le quartz α a la même maille hexagonale (maille multiple) que le quartz β (maille simple):

quartz β (hexagonal) a = 5,01 Å c = 5,47 Å
quartz α (rhomboédrique) a = 4,90 Å c = 5,39 Å

Deux orientations complémentaires de α sont possibles dans la maille β (fig. 40).

Lorsqu'on refroidit le quartz β, des germes apparaissent au hasard, indépendamment les uns des autres. Ils ont l'une ou l'autre orientation. Quand ils se sont développés et ont envahi tout le cristal primitif, les domaines de l'une et l'autre orientation s'interpénètrent. Le cristal sans changer de forme extérieure s'est transformé en un agrégat de plusieurs cristaux d'orientation complémentaire.

C'est une macle (voir p. 193). Cette macle est dite macle anti-piézoélectrique (ou encore macle de l'Oisans, du nom du massif des Alpes où se trouve un gisement important de quartz). En effet le quartz α est piézoélectrique dans le sens de ces axes binaires, parce que ces axes binaires sont polaires, non identiques à leurs deux extrémités. Les axes binaires étant polarisés en sens opposés dans les deux cristaux d'orientations complémentaires, leurs pouvoirs piézoélectrique se contrarient. De tels quartz sont impropres à la fabrication industrielle de lames piézoélectriques.

La leucite présente un phénomène analogue mais plus complexe. La leucite II est cubique, la leucite I est quadratique (point de transition à 603°).

Un cristal de leucite se présente extérieurement avec une forme cubique (le "leucitoèdre" a). Mais examiné en plaque mince, lumière polarisée, et entre niçols croisés, il apparait comme formé d'un agrégat de petits cristaux.

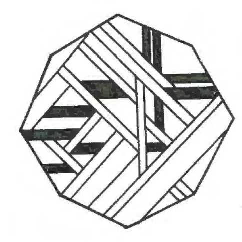


Fig. 41. - Macles de transformation de la leucite (section d'un leucitoèdre a^2).

De telles macles de transformation, appelées encore macles mimétiques parce que la forme extérieure est celle du cristal II, de symétrie supérieure à celle des cristaux I qui la constituent, témoignent donc de l'existence d'un polymorphisme pratiquement réversible généralement d'une transition du deuxième ordre.

E - TRANSFORMATIONS PRATIQUEMENT IRREVERSIBLES

Il est difficile de les observer, à cause des retards considérables au changement d'état qu'elles présentent. Ce retard provient non seulement de la difficulté de germination, mais également de la lenteur de la croissance. D'une façon générale, pour pouvoir les observer, il faut traiter non pas un monocristal, mais une poudre cristalline aussi fine que possible. Très souvent la transformation ne peut s'accomplir que grâce à un agent étranger : un minéralisateur.

EXEMPLE : Transformations : quartz β $\xrightarrow{870°}$ tridymite β $\xrightarrow{1470°}$ cristobalite β .

Les études de Fenner (1913) ont rendu classique ce cas de polymorphisme. Le cristal de quartz très pur fond (fusion pâteuse) mais ne se transforme pas (1). On n'observe les transitions à 870° et 1 470° qu'en présence d'une petite quantité de minéralisateur : Fenner employait le tungstate de sodium, mais d'autres minéralisateurs produisent les mêmes effets (par exemple Ca O) (2). Assez fréquemment, Fenner a observé tridymite et cristobalite dans des conditions métastables.

Les structures des trois espèces de silice (voir livre I) sont très différentes, bien que toutes soient formées de tétraèdres ($Si\,O_4$) soudés par leurs sommets (Si lié à 4 O, O lié à 2 Si). Pour passer d'une espèce à l'autre, il faut donc envisager une destruction partielle de la structure instable, suivie d'une reconstruction de la structure stable. On a appelé ce type de transformation, transformations "reconstructives".

Ceci explique pourquoi ces transformations sont difficiles à observer dans un monocristal. En broyant le cristal en une poudre fine, on multiplie les contacts avec le minéralisateur, et on multiplie probablement les dislocations locales sur lesquelles s'édifieront les germes. Dans une transformation réversible, il n'y a pas intérêt à broyer le monocristal ; au contraire, il suffit de pouvoir faire apparaitre un seul germe dans le cristal, pour qu'il soit presque instantanément transformé dans toute sa masse.

Ces transformations sont mal connues en général, mais elles ont une grande importance pratique à cause des changements de volumes

---

(1) Il arrive que les quartz impurs se transforment directement en cristobalite, sans passer par l'état tridymite.

(2) Un minéralisateur joue le rôle de catalyseur de cristallisation. On explique son action par un effet de dissolution partielle qui permet le transfert des atomes d'une structure à l'autre. L'eau à hautes température et pression, chargée d'ions halogénés (F^-, Cl^-), boratés ($(BO_3)^{3-}$), et des divers cations est le minéralisateur géologique par excellence : fumerolles, eaux hydrothermales.

considérables que provoque le changement de structure ; c'est le cas des briques réfractaires et des stéatites (céramiques magnésiennes) qui garnissent les fours industriels.

REMARQUE : Par analogie avec les transformations reconstructives les minéralogistes interprètent les structures de certains silicates, comme s'il s'agissait de reconstructions à partir d'éléments structuraux plus ou moins complexes, mais de symétrie plus simple, cette interprétation est douteuse, aussi longtemps qu'on n'a pas réussi à mettre en évidence une transformation véritable.

Le cas le plus simple est connu sous le nom micromacles :

EXEMPLE : La structure de l'épididymite ($H\ Na\ Be\ Si_3\ O_8$ orthorhombique), comparée à celle de l'eudidymite monoclinique (de même formule et de même poids spécifique) serait équivalente à un assemblage régulier d'eudymite micromaclée.

F - TRANSFORMATIONS MARTENSITIQUES

Les transformations martensitiques échappent à la classification précédente, qui concerne les transformations du type "germination-croissance".

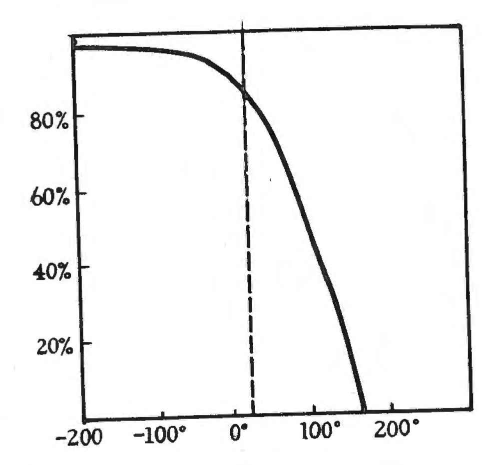


Fig. 42. - Pourcentages de martensite dans un acier à 1,1% de carbone

1°) Elles sont <u>progressives</u>, en ce sens que, à chaque température au-dessous d'une température critique Tc, correspond un <u>équilibre</u> entre la forme stable à haute température et la forme stable à basse température. Cela rappelle certaines transformations de second ordre (transformations ordre - désordre, voir p. 135), qui, elles aussi, ne

débutent qu'au-dessous d'une température critique : au-dessous de cette température s'établit un équilibre entre la forme "ordonnée" et la forme désordonnée, équilibre variable avec la température.

2°) Elles sont cependant <u>instantanées</u> et ne présentent <u>aucun retard au changement</u> d'état, même pour les vitesses de refroidissement les plus grandes (18 000°/seconde). Ainsi, alors qu'il est possible d'éviter une transformation de deuxième ordre en "trempant" l'espèce stable à haute température, c'est-à-dire en la plaçant brusquement à une température assez basse pour que la probabilité de germination soit négligeable, ceci est impossible pour une transformation martensitique. Il est impossible de passer la température Tc sans provoquer la transformation.

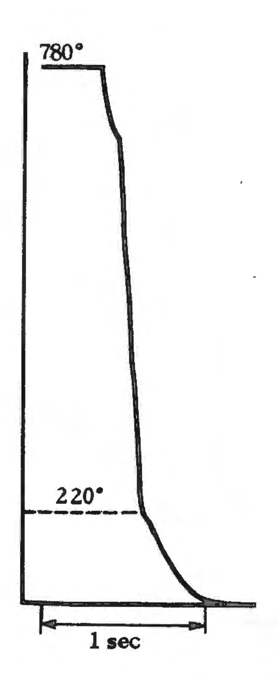


Fig. 43. - Courbe de refroidissement d'un acier (0,84 % de carbone) indiquant la martensitisation (vitesse de refroidissement 3 600°/sec).

3°) Par contre, si l'on stoppe le refroidissement à une température T < Tc, la transformation est arrêtée, et une reprise du refroidissement montre qu'elle a été <u>stabilisée</u> : en effet la transformation ne reprend pas instantanément avec le refroidissement et, à une température donnée, le pourcentage transformé est inférieur à celui que l'on obtient par un refroidissement direct. De même un très lent refroidissement, même continu, présente un retard non négligeable.

4°) Elles sont réversibles, en ce sens que par échauffement, elles reprennent la structure stable à haute température, mais avec un retard au changement d'état très sensible.

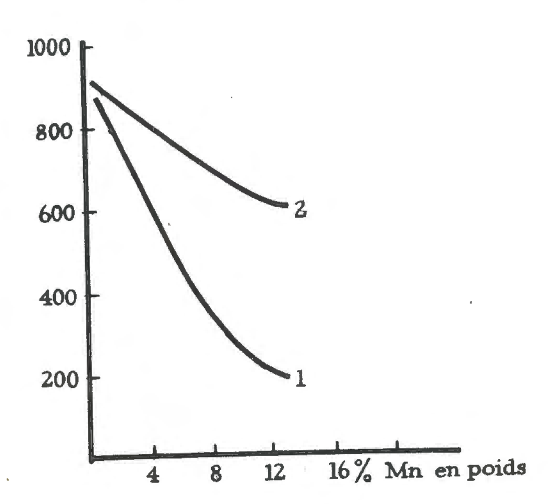


Fig. 44. - Courbe 1 : commencement de martensitisation par refroidissement.

Courbe 2 : commencement de démartensitisation par réchauffement (des aciers, en fonction de la teneur en Mn)

5°) Elles sont discontinues, en ce sens que chaque grain (plaquette en général) de la phase II, apparait brusquement et se développe

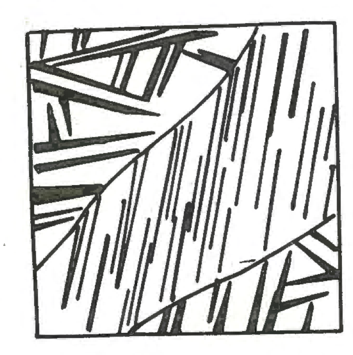


Fig. 45. - Aspect des lamelles de martensite dans un alliage Cu-Al (X165).

instantanément jusqu'à sa grandeur définitive ; l'apparition de ces grains est si brusque qu'elle se traduit par un "clic" audible au microphone : chaque grain n'a que quelques 100e ou 10e de mm, mais

il se développe en 10^{-5} sec (cela correspond à une vitesse qui se mesure en mètres/seconde de l'ordre de vitesses soniques). L'aspect d'un alliage martensitisé, formé de plaquettes orientées est caracté - ristique.

6°) Elles sont athermiques, et s'effectuent pratiquement sans chaleur latente. C'est ce qui explique que lorsqu'on maintient la température constante (inférieure à Tc), la transformation ne s'étende pas.

Les transformations martensitiques présentent donc des caractères presque toujours opposés à ceux des transformations par germination-croissance. On les appelle transformation sans diffusion.

Par contre, elles se rapprochent par beaucoup de caractères de la formation des macles mécaniques (voir livre IV) qui, elles aussi se produisent une à une, avec production de "clic", sous l'effet de tensions mécaniques : mais alors que les deux parties maclées, ont même structure, et ne diffèrent que par leurs orientations différentes, les lamelles de transformations martensitiques diffèrent par leurs structures. De plus les macles mécaniques sont dues au seul effet des tensions mécaniques et les lamelles martensitiques sont provoquées par le refroidissement.

Cependant, comme pour appuyer cette analogie, la martensitisa-tion est fortement influencée par les dislocations d'origine mécanique Le travail mécanique à froid créant des dislocations dans la direction favorable à la transformation, facilite la martensitisation, qui débute alors à une température plus élevée. De même un recuit préalable faisant disparaitre ces dislocations, retarde la martensitisation. Le début de la transformation et la quantité transformée dépend également de la grosseur des grains cristallins.

Malgré leurs caractères opposés, les transformations martensi-tiques et les transformations par germination-croissance ont quelques points communs. Il s'agit de transformations qui nécessitent en général de petits déplacements d'atomes, comme dans les transfor-mations de 2e ordre, mais ces déplacements ne se produisent pas atome par atome ; c'est tout un ensemble d'atomes qui se déplacent en même temps (nous parlerons de charriage de plans cristallins). La propagation est une propagation du même type que celle de déforma-tions plastiques (voir livre IV) et non du type diffusion. En somme l'effet coopératif est prépondérant.

REMARQUE : Il semble que, dans l'un et l'autre cas, le transfert des atomes d'un site à l'autre s'effectue dans la direction où l'agitation thermique anisotrope est la plus forte, dans le cristal de la matrice, et où par conséquent la constante élastique C est plus faible.

Fig. 46. - Transformation d'un alliage c.f.c. en alliage hexagonal compact.

EXEMPLES :

a) Les exemples sont nombreux mais n'ont été reconnus que dans le domaine des métaux. L'exemple le plus simple est celui du cobalt β (cube faces centrées), qui devient du cobalt α (hexagonal compact) à basse température. A température ordinaire, il y a souvent équilibre des deux phases. La transformation s'effectue par charriage des plans (111), les uns par rapport aux autres de façon à remplacer la succession ABCABC des plans (111) de l'assemblage c.f.c., par la succession ABAB des plans équivalents (001) de l'assemblage h.c. (voir livre I) les cristaux de COα sont orientés dans la matrice de CO-β :

α (00.1)//(111) β
α [100]//[0$\bar{1}$1] β
α [110]//[10$\bar{1}$] β
α [423]//[110] β

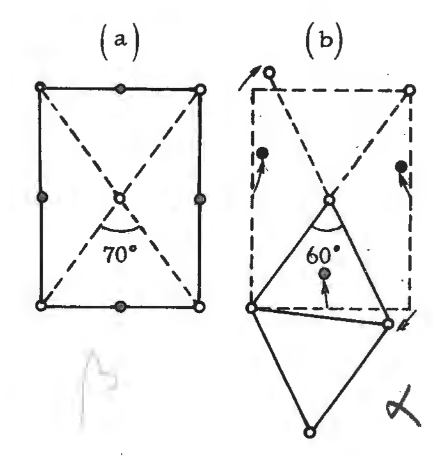


Fig. 47. - Transformation du zirconium

a) plan réticulaire (110) du Zr cube centré
b) plan réticulaire (00.1) du Zr hexagonal

o niveau 0
• niveau $\frac{1}{2}$

b) Le zirconium β est cubique centré et devient hexagonal compact (Zr α) par refroidissement. De même le lithium β est cubique centré et devient cubique faces centrées, à basse température.

Ces deux transformations requièrent un mécanisme plus compliqué. Pour le zirconium par exemple on remarque en effet que les plans (110)β et (001)α sont caractérisés par la même distance réticulaire.

D'autre part, les réseaux plans $(110)\beta$ et $(001)\alpha$ ont une parenté certaine : les rangées $[1\bar{1}1]\beta$ et $[\bar{1}11]\beta$ font un angle de 70°32' dans le cube centré, tandis que les rangées $[110]\alpha$ et $[100]\alpha$ du prisme hexagonal font un angle de 60°.

Par les rayons X, on détermine que les plans (001) hexagonaux du zirconium α sont parallèles à l'un des plans (110) cubiques du zirconium β, et de plus que, dans ces plans, l'une des rangées [100] du zirconium α est restée parallèle à l'une des rangées $[11\bar{1}]$ du zirconium β.

La transformation martensitique du zirconium s'explique par un mécanisme complexe que nous décomposerons en deux phases :

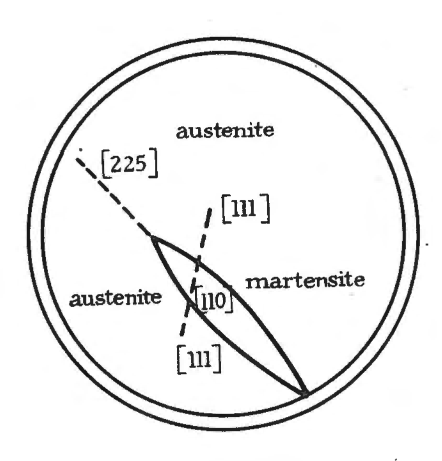


Fig. 48. - Orientation des lamelles de martensite dans un acier à 1,1 % c austénite.

1°) Remaniement des réseaux plans (110) cubiques, qui les rend semblables aux plans (001) hexagonaux. Ce remaniement nécessite une rotation d'ensemble de 5°16', pour que la rangée $[11\bar{1}]$ cubique devienne [100] hexagonale, sans changer d'orientation.

2°) Charriage de ces plans les uns par rapport aux autres, de façon à réaliser la succession ABAB caractéristique des plans (001) dans l'assemblage hexagonal compact.

La transformation martensitique du lithium s'explique par le même mécanisme ; à la différence près, que le charriage des plans aboutit à la succession ABCABC caractéristique des plans (111) de l'assemblage cubique faces centrées.

c) La martensite est une transformation de l'austénite, constituant des aciers. C'est elle qui a donné son nom à ce type de transformation, mais son mécanisme est compliqué.

L'austénite, ou fer α', est une solution solide d'interposition du carbone, en petites quantités ($<$ 10 %) dans le fer γ. La structure est celle du fer γ cubique faces centrées (voir p. 115) - aux environs de 200° commence la transformation en martensite quadratique centrée mais pseudo-cubique centrée (c/a = 1,06) c'est donc à peu près l'inverse de la transformation du lithium. L'analogie se complète par le fait que les plans (111) du fer γ deviennent $(110)\alpha'$ de la martensite et que, dans ces plans $(111)\gamma$, la rangée $[110]\gamma$ devient la rangée $[1\bar{1}1]\alpha'$ du plan $(110)\alpha'$ de la martensite. Les plaquettes de martensite sont aplaties suivant le plan $(111)\gamma$ de la matrice (= $(110)\alpha'$ de la martensite), tant que la teneur en carbone ne dépasse pas 0,5 % (en poids). Au-delà elles deviennent parallèles aux plans $(225)\gamma$. Le mécanisme de cette transformation a fait l'objet de plusieurs hypothèses.

Une difficulté de cette étude provient du fait que la martensite n'est pas stable et se transforme en quelques heures comme l'austénite en bainite (fer α + graphite) et en perlite (fer α + cémentite Fe_3C).

CHAPITRE VI

ISOMORPHISME ET SOLUTIONS SOLIDES

A - DÉFINITIONS

1 - ISOMORPHISME

On dit que deux espèces chimiques sont isomorphes lorsqu'elles correspondent à la même structure cristalline : même maille, même groupe de symétrie, mêmes positions atomiques, mais atomes différents.

L'importance de l'isomorphisme a été pressentie par Mitscherlich (1818), qui énonça la loi suivante (1) :

Si deux espèces chimiques se présentent avec la même forme cristalline, elles sont composées du même nombre d'atomes combinés de la même manière.

Nous dirons qu'elles ont des formules stéréo-chimiques "superposables".

En chimie minérale, ces séries isomorphes ont joué un rôle important, par exemple :

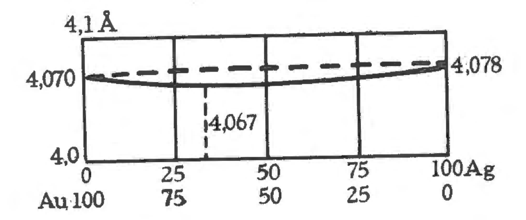
Série des sulfates magnésiens :

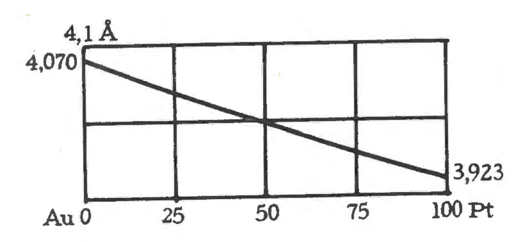
$$\left.\begin{array}{l} Mg\,SO_4\,,\ 7\,H_2O \\ Zn\,SO_4\,,\ 7\,H_2O \\ Ni\,SO_4\,,\ 7\,H_2O \\ Fe\,SO_4\,,\ 7\,H_2O \end{array}\right\}\ \text{orthorhombiques}$$

Série des aluns - α

$$\left.\begin{array}{l} K_2SO_4\,,\ Al_2(SO_4)_3\,,\ 24\,H_2O \\ K_2SO_4\,,\ Cr_2(SO_4)_3\,,\ 24\,H_2O \\ K_2SO_4\,,\ Fe_2(SO_4)_3\,,\ 24\,H_2O \end{array}\right\}\ \text{cubiques}$$

(1) En comparant les formes de : Na_2HPO_4, 12 H_2O et Na_2HAsO_4, 12 H_2O, celles de NaH_2AsO_4, 1 H_2O ; KH_2AsO_4, 1 H_2O et $(NH_4)H_2AsO_4$, 1 H_2O.





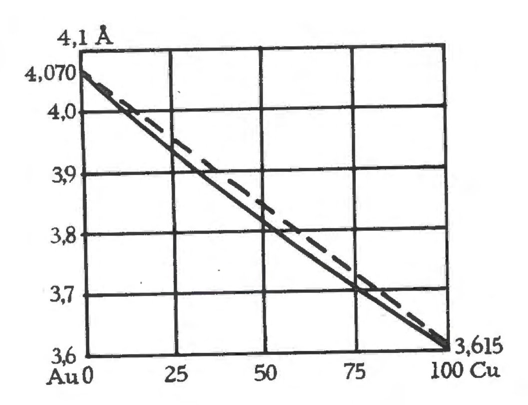


Fig. 49. - Loi de Végard, exemples.



2 - SOLUTIONS SOLIDES

Le plus souvent les composés isomorphes syncristallisent : à partir d'un mélange des solutions des deux composés purs, ils donnent des cristaux de composition mixte ; ces cristaux mixtes (Roozeboom 1891) ont été appelés par Van t'Hoff, solutions solides (1890). Ce terme a été retenu par la science actuelle.

Mais isomorphie et solution solide ne sont pas des termes correspondants : il peut y avoir isomorphisme sans production de solution solide : on dit qu'il y a simplement isotypie (1).

$(NH_4)Cl$ et K Cl ne syncristallisent pas bien qu'ils soient isotypes.

Par contre des solutions solides peuvent se former entre cristaux non isomorphes par exemple Zn O avec Ni O : le premier est hexagonal (type wurtzite), le second est cubique (type Na Cl).

La composition d'une solution solide dépend de la composition du mélange au sein duquel elle a cristallisé. Les solutions solides forment ou bien une série continue entre les deux termes extrêmes (syncristallisation en toutes proportions), ou bien une série discontinue (solutions solides limitées, solutions solides intermédiaires).

3 - LOI DE VÉGARD (1928) - APPLICATIONS PRATIQUES

A dire vrai, il est rare que deux composés présentent exactement la même maille : il y a toujours entre les périodes a, b, c une différence au moins égale à quelques centièmes d'Ångstrom (en général la différence est plus grande, et peut atteindre quelques dixièmes d'Å). Les solutions solides de compositions intermédiaires ont des mailles intermédiaires.

La loi de Végard précise que cette variation est linéaire. Lorsque la maille de la solution solide suit la loi de Végard on dira que la solution solide est parfaite ; mais ce n'est pas toujours le cas, il s'en faut de beaucoup. La plupart des solutions solides (métalliques en particulier) montrent qu'elle n'est qu'une approximation grossière : l'anomalie peut être positive - ou négative - ou même successivement positive et négative (fig. 49).

La variation des périodes principales a, b, c de la maille en fonction de la composition présente un intérêt pratique évident : si la courbe de variation est connue, cela épargnera de faire une analyse

(1) Deux espèces minérales sont isotypes si elles présentent des structures du même type.

chimique de la solution solide : il suffit de déterminer avec précision la valeur a de sa maille, pour en déduire sa composition. Cette détermination doit être faite dans une chambre de Debye-Scherrer (voir livre III) de haute précision.

4 - DÉTERMINATION DES PHASES SOLIDES PAR LES RAYONS X

Lorsque deux composés donnent entre eux des solutions solides limitées, séparées par des solutions solides intermédiaires, il est essentiel de savoir reconnaitre ces différentes phases. La méthode de Debye Scherrer (diagramme de poudre) est alors d'un précieux appoint.

On reconnaitra, entre les composés A et B, les solutions solides limitées (ou de 1re espèce) de B dans A, et de A dans B, à ce qu'elles présentent respectivement les diagrammes de Debye-Scherrer de A, et de B ; les positions des anneaux peuvent être légèrement modifiées, à cause de l'effet Végard et de même leurs intensités, à cause du changement de composition. De toutes façons on peut passer, par une série continue du diagramme de la solution solide de la 1re espèce, saturée en B, au diagramme de A pur (ou de la solution solide saturée en A au diagramme de B pur) (exemple : fig. 52).

Les solutions solides intermédiaires (ou de 2e espèce) ont des structures différentes et par conséquent donnent des diagrammes de Debye-Scherrer différents. L'ensemble des solutions solides appartenant à une même solution solide intermédiaire fournit une série continue de diagrammes, ne différant que très peu entre eux, par la position des anneaux (effet Végard) et par leurs intensités (effet de la variation de composition) (exemple : fig. 54).

Les rayons X fournissent donc un moyen excellent pour explorer les domaines de stabilité des solutions solides et établir les diagrammes thermiques.

B - DOMAINES DE STABILITÉ DES SOLUTIONS SOLIDES

1 - DIAGRAMMES THERMIQUES BINAIRES

Les diagrammes thermiques donnent la variation de la température de cristallisation d'une solution liquide en fonction de sa composition, la variation de la température de fusion d'une solution

solide en fonction de sa composition, la correspondance entre les compositions du liquide et de la solution solide, lorsqu'il y a équilibre.

Les températures sont figurées en ordonnées, les compositions, en pourcentage atomiques, en abscisses.

a) Premier type : Solutions solides en toutes proportions

1er EXEMPLE : or-argent

Soit P_1 le point figuratif représentant la composition et la température de la solution liquide ; on refroidit le liquide, le point P descend sur la verticale (composition invariable) jusqu'au point P_2, où il rencontre la courbe de cristallisation (liquidus), à la température Tc. Alors apparaissent des cristaux de solution solide dont la composition est représentée par le point P_3 situé sur la courbe de fusion (solidus) sur la même horizontale (isotherme Tc). De ce fait la solution solide

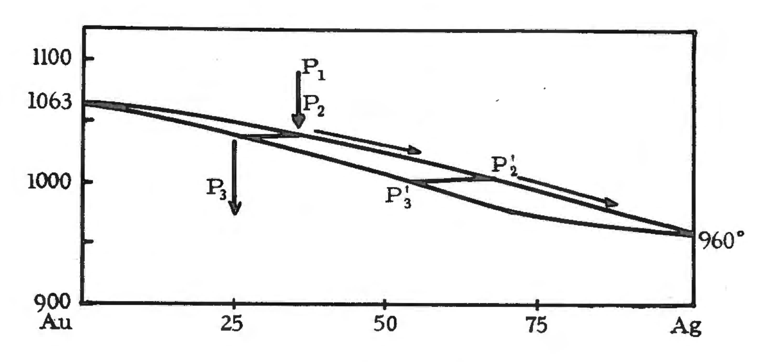


Fig. 50. - Diagramme thermique or-argent.

est toujours plus riche, par rapport au liquide, en élément réfractaire (ici l'or) et la solution liquide, si elle n'est pas renouvelée, s'appauvrit en cet élément : le point figuratif P_2 évolue sur le liquidus dans le sens de la pente ; il se trouvera à un moment donné en P'_2 point auquel correspondra la solution solide de composition P'_3. Et ainsi de suite, jusqu'au moment où le liquide sera constitué par l'élément le moins réfractaire (ici l'argent) qui cristallisera à l'état pur.

2e EXEMPLE : or-cuivre

Il se forme une solution solide en toutes proportions, mais le diagramme thermique est caractérisé par un "point de Gibbs". Quelle que soit la composition de départ de la solution liquide (P ou P') le

produit final de cristallisation a pour composition celle du point G. Une solution liquide de même concentration que G donne une solution solide de même composition.

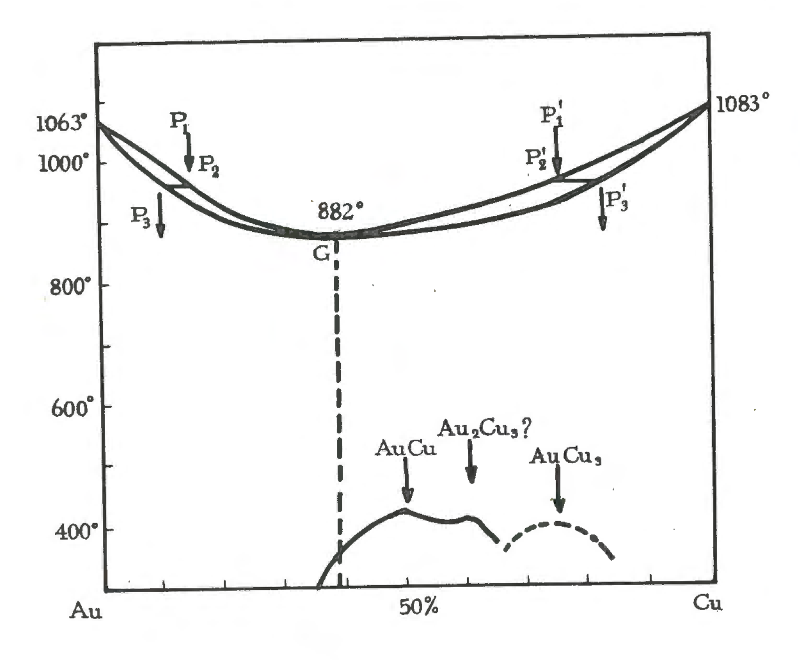


Fig. 51. - Diagramme thermique or-cuivre.

Un cas analogue (point de Gibbs minimum) se présente dans les solutions solides "toutes proportions" de (SO_4K_2 + SO_4Na_2), de (NO_2Na + NO_2K), (de $NaNbO_3$ + $BaTiO_3$) - voir fig. 64 - etc ...

b) Deuxième type : Solutions solides limitées, point d'eutéxie

EXEMPLE : cuivre-argent (fig. 52).

Les solutions liquides plus concentrées en argent que le point E cristallisent la solution solide α argentique : celles qui sont plus concentrées en cuivre cristallisent la solution β cuivrique. Les solutions liquides qui ont même composition que le point E cristallisent un mélange eutectique de α saturée en cuivre et de β saturée en argent, la composition globale de l'eutectique est celle de E. Quelle

que soit la composition initiale du liquide ; la fin de cristallisation est constituée par le mélange eutectique.

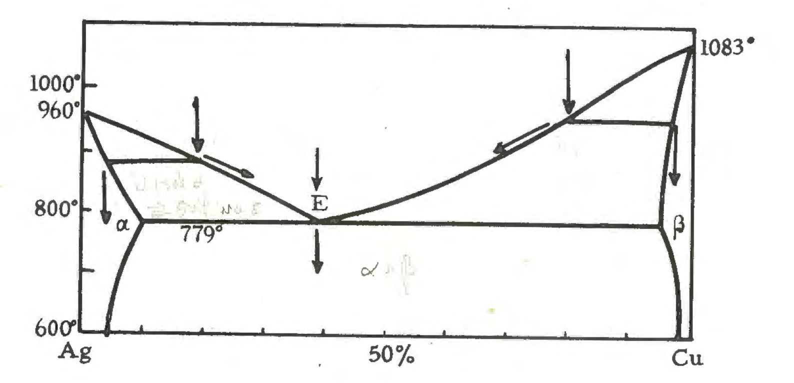


Fig. 52. - Diagramme thermique argent-cuivre.

Lorsque les domaines des solutions solides sont très limités on obtient le diagramme simple du type bismuth-cadmium (fig. 53).

L'aspect des mélanges eutectiques est caractéristique.

c) Troisième type : Solutions solides intermédiaires

EXEMPLE . argent-magnésium

Dans cet exemple, nous noterons deux points d'eutexie E_1 et E_2 un point de Gibbs G et un point de transition T.

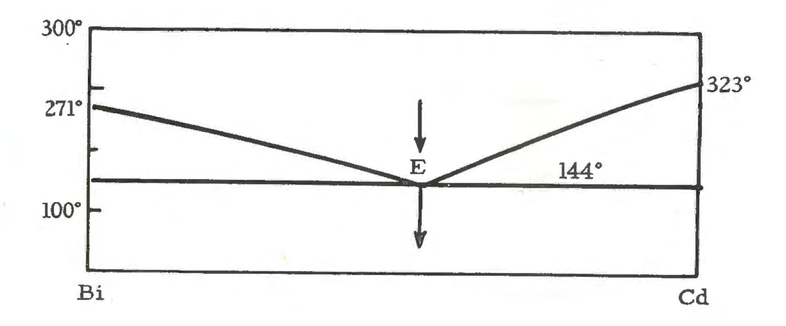


Fig. 53. - Diagramme thermique bismuth-cadmium.

Les liquides plus riches en argent que le point E_1 cristallisent une solution solide α de même structure que l'argent (c.f.c.) et en

fin de cristallisation eutectique formé du mélange de solution solide α saturée en magnésium (25 % Mg) et de solution solide β saturée en argent (60 % argent). Les liquides de compositions intermédiaires entre E_1 et G cristallisent d'abord la solution β et, en fin de cristallisation, le mélange eutectique précédent.

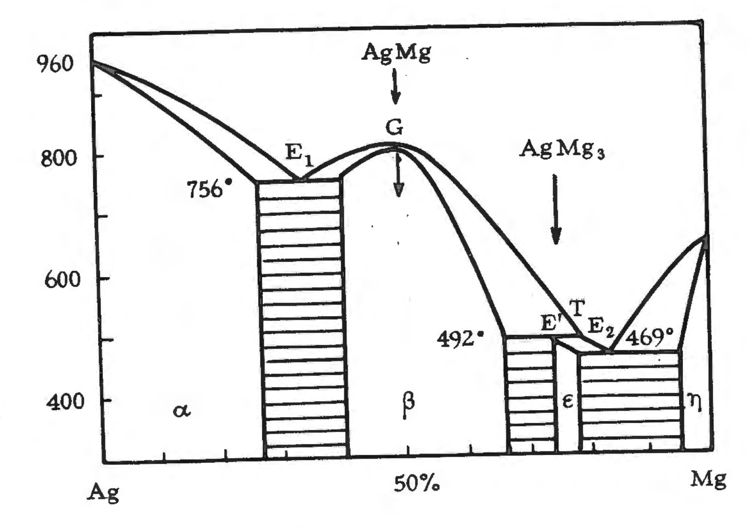


Fig. 54. - Diagramme thermique argent-magnésium.

Les liquides qui ont exactement la composition de G, cristallisent une solution solide β de même composition ; les liquides de compositions intermédiaires entre G et T, cristallisent d'abord une solution solide β plus riche en magnésium que G, puis un mélange de solution solide β saturée en magnésium (65 % Mg) et de solution solide ε saturée en argent (25 % Ag). Entre T et E_2 la cristallisation commence par une solution solide ε et finit par un eutectique de composition E_2, formé d'un mélange de ε saturée en Mg (79 % Mg) et de la solution solide η saturée en argent (5 % Ag). Enfin les liquides plus riches en Mg que E_2 cristallisent une solution solide η , de même structure que le magnésium (hexagonal compact), et en queue de cristallisation, le mélange eutectique précédent.

La solution solide β (c.c.) est caractérisée par un point de Gibbs maximum, qui correspond à la composition 50 % Ag, 50 % Mg : pour cette composition, la stabilité de la solution solide passe par un maximum (et son enthalpie libre par un minimum). Nous dirons que cette solution solide correspond au <u>composé métallique</u> Ag Mg.

La solution ε est caractérisée par un point de transition, et le point E' correspondant à T, présente la composition Ag Mg_3. On désigne conventionnellement cette solution solide par le symbole stoechiométrique Ag-Mg_3 ; mais rien ne confirme ici qu'elle corresponde réellement à un <u>composé métallique</u> Ag Mg_3 (voir plus loin p. 138) sinon l'analogie avec la solution solide Cu Zn_3 du diagramme des laitons (voir fig. 65).

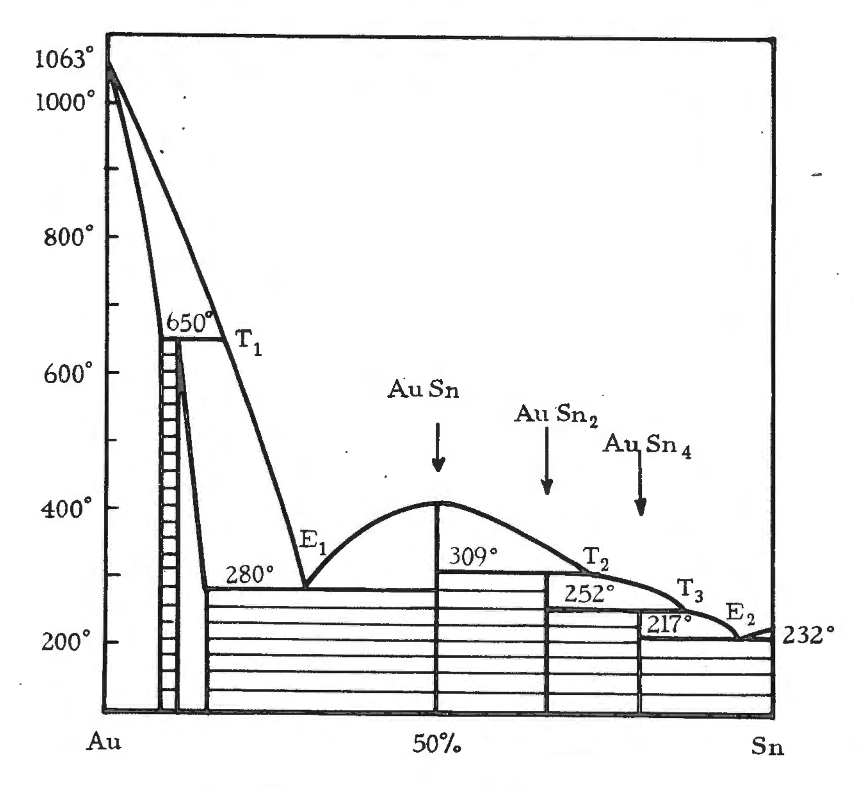


Fig. 55. - Diagramme thermique or-étain.

Lorsque les domaines de ces solutions solides intermédiaires sont très étroits, on passe au type de diagramme présentant des <u>combinaisons métalliques</u>, dont l'exemple sera le diagramme or-étain. Les phases Au Sn, Au Sn_2, Au Sn_4, sont de compositions invariables. Un liquide légèrement plus riche en étain que la proportion équiatomique cristallisera successivement la phase Au Sn, puis à partir de 309°, la phase Au Sn_2, puis, à partir de 252°, la phase Au Sn_4 et, pour finir, un mélange eutectique formé d'étain pur et de Au Sn_4.

2 - DIAGRAMMES THERMIQUES TERNAIRES

Lorsque le mélange est formé de trois constituants, on a l'habitude de dresser un diagramme triangulaire où la composition est représentée par un point dans un triangle équilatéral et les températures de cristallisation et de fusion sur une verticale passant par ce point. Le diagramme est donc inscrit dans un prisme triangulaire et

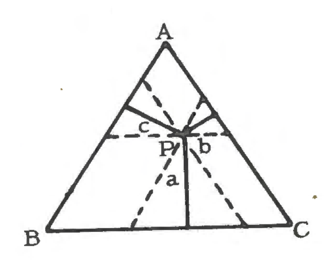


Fig. 56. - Représentation de la composition d'un mélange ternaire.

figure des "nappes". Les trois sommets du triangle représentent les constituants purs, les côtés les compositions des mélanges binaires. La composition d'un mélange ternaire est schématisée par un point tel que P, dont la concentration en A est représentée par la distance a de P à BC, en B par la distance b de P à CA, en C par la distance c de P à A B. On sait en effet que, quelle que soit la position de P, la somme de ces "hauteurs" est égale à la hauteur du triangle équilatéral donc à une constante (100 %).

La figure 57 représente un système ternaire sans solution solide. Les isothermes forment les lignes de niveaux des nappes de cristallisation. La marche de la cristallisation pour un liquide dont la composition se situe dans le domaine où cristallise A, suit le point figuratif qui se déplace suivant P e, sur la ligne AP (appauvrissement du liquide en A), puis suivant e E (cristallisation d'un eutectique A + D) et s'arrête en E où cristallise un eutectique triple A + D + B.

Sur la ligne e E la composition de l'eutectique A + D est à tous moments celle du point m. m est le point de la droite A D situé sur la tangente à la trajectoire e E (1).

(1) Si m se trouve en dehors du segment A D, par exemple au-delà de A, la composition du mélange qui précipite est "négative" en D : D se dissout, pendant que A cristallise. A cette cristallisation récurrente correspond un caractère de transition, une même courbe peut-être eutectique dans une de ses parties (m entre A et D) et de transition dans l'autre (m extérieur).

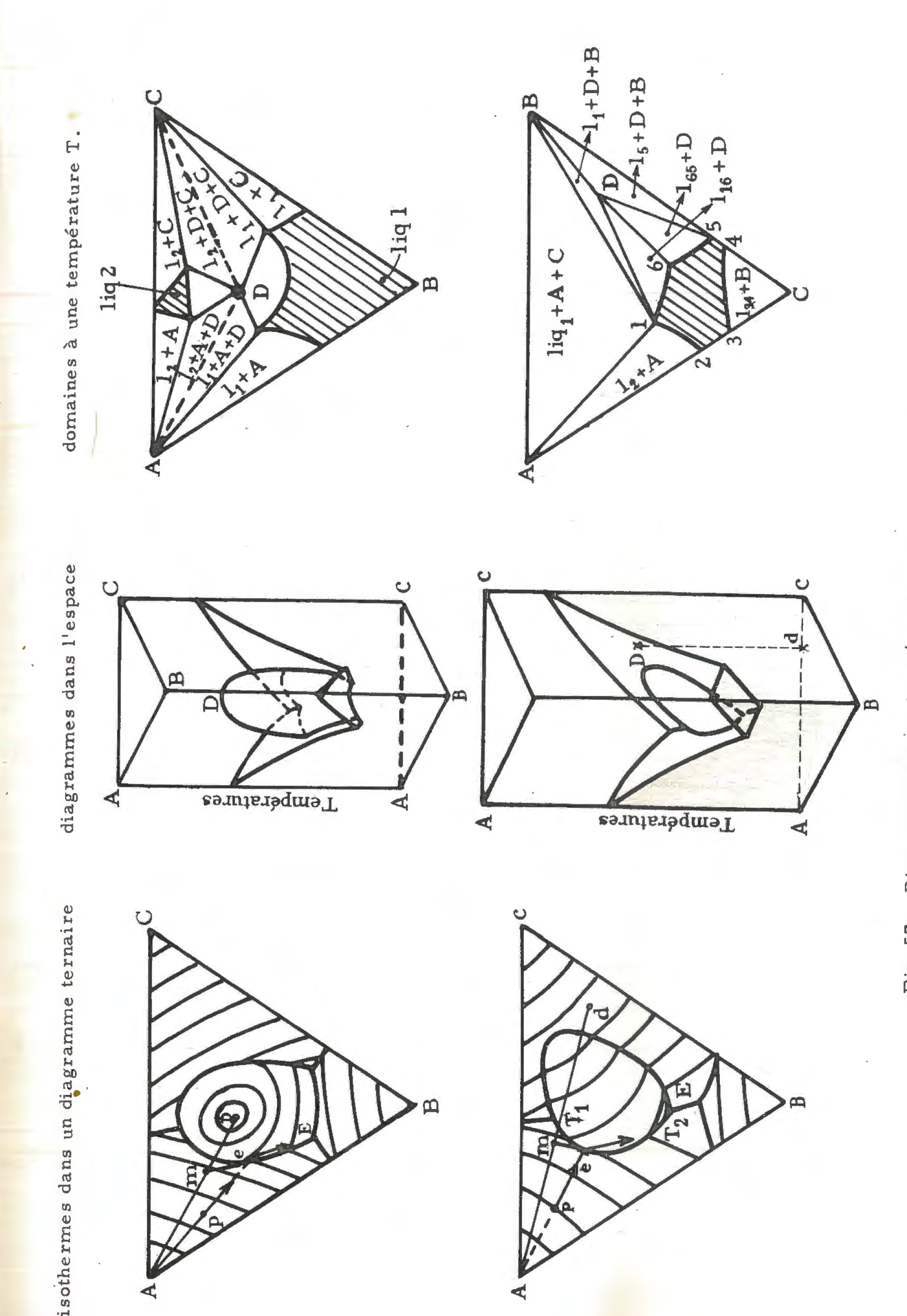


Fig. 57. - Diagrammes ternaires (pas de solution solide)

Lorsqu'il y a des solutions solides, le diagramme ternaire comprendra une nappe de liquidus et une nappe de solidus dans chaque domaine de solution solide. Représentons par des hachures, les concentrations correspondantes liquidus-solidus pour une même isotherme. La marche de la cristallisation sera représentée sur le liquidus par la trajectoire du point P, toujours tangente aux hachures et se terminera au point A, cristallisation finale de A pur (le corps le moins réfractaire).

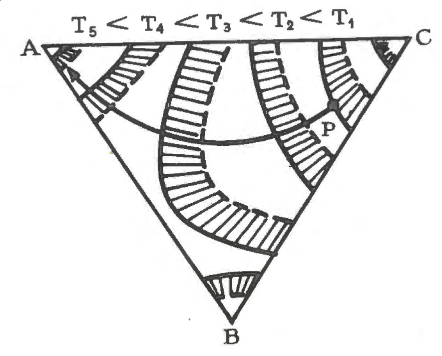


Fig. 58. - Diagramme d'une solution solide ternaire

en traits pleins : isothermes du liquidus

en traits interrompus : isothermes correspondantes du solidus

les hachures font correspondre les points couplés : solide et liquide en équilibre.

C - THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

1 - ENTROPIE DE MÉLANGE D'UNE SOLUTION SOLIDE

Supposons un mélange de n_A atomes A, n_B atomes B, occupant tous les sites atomiques possibles : $N = n_A + n_B$ d'un cristal. Supposons encore que la distribution de A et de B se fasse absolument au hasard sur ces N sites (c'est ce que nous appellerons une solution solide désordonnée, voir p. 136).

L'entropie est représentée par la formule de Boltzmann :

$$S_o = k \, \text{Log} \, \pi_M \quad \text{(voir p. 15)}$$

où k est la constante de Boltzmann et π_M la "probabilité thermodynamique". D'après la formule 22, p. 14.

$$\pi_M = \frac{N!}{n_A! \; n_B!}$$

$$S_o = k \left[\text{Log} \, N! - \text{Log} \, n_A! - \text{Log} \, n_B! \right]$$

Et d'après la formule de Stirling :

$$\text{Log} \, x! \simeq x \, \text{Log} \, x - x$$

$$S_o = k \left[N \, \text{Log} \, N - n_A \, \text{Log} \, n_A - n_B \, \text{Log} \, n_B \right]$$

En faisant intervenir la concentration c :

$$S_o = - N k \left[c \, \text{Log} \, c + (1 - c) \, \text{Log} \, (1 - c) \right]$$

S_o est l'entropie de mélange. Elle est positive, car c et (1 - c) étant plus petits que 1, les log sont négatifs. La courbe S (c) est symétrique. Pour une molécule gramme : N k = 1,987 cal/degré ; S est maximum pour c = 0,5 et est égal à 1,38 cal/degré.

2 - ÉNERGIE INTERNE ET ÉNERGIE LIBRE D'UNE SOLUTION SOLIDE A TEMPÉRATURE CONSTANTE

Soit U_A et U_B les énergies internes des constituants purs. Soit U_C l'énergie interne de la solution solide, pour la concentration c ;

$$U_A = N \, V_{AA}$$

N est le nombre de liaisons entre atomes A dans A pur ; V_{AA} l'énergie de cette liaison.

$$U_B = N \, V_{BB}$$

$$U_C = N_{AA} \, V_{AA} + N_{BB} \, V_{BB} + N_{AB} \, V_{AB}$$

N_{BB} est proportionnel à c^2 : il y a Nc liaisons BB portant sur c atomes B.

N_{AA} est proportionnel à $(1 - c)^2$.

N_{AB} est proportionnel à 2 c (1 - c) : même raisonnement mais il faut compter les liaisons de c atomes B avec (1 - c) atomes A, et de (1 - c) atomes A avec c atomes B.

U_C est donc proportionnel à :

$$(V_{AA} + V_{BB} - 2 \, V_{AB}) \, c^2 - 2 \, (V_{AA} - V_{AB}) \, c + V_{AA} \quad (\text{avec } 0 < c < 1)$$

C'est une fonction parabolique en c, limitée à la variation $0 < c < 1$.

Si $V_{AB} < 1/2\,(V_{AA} + V_{BB})$, la branche de parabole sera ascendante de A en B, si $V_{AB} > V_{AA}$; elle sera descendante, passant par un minimum $c = \dfrac{V_{AA} - V_{AB}}{V_{AA} + V_{BB} - 2\,V_{AB}}$ et croissante ensuite, si $V_{AB} < V_{AA}$.

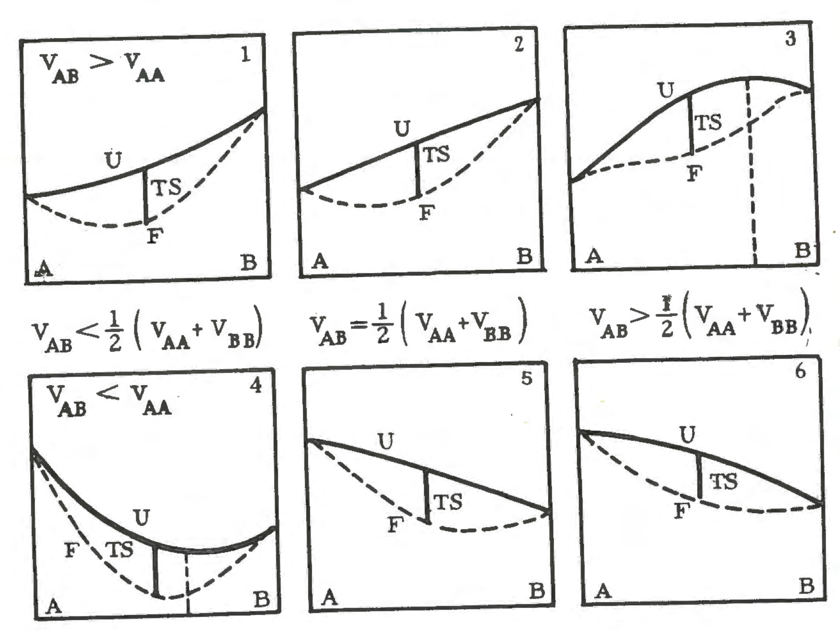


Fig. 59. - Energie interne et énergie libre d'une solution solide (température constante).

Si $V_{AB} = 1/2\,(V_{AA} + V_{BB})$, la variation de U_c sera linéaire.

Si $V_{AB} > 1/2\,(V_{AA} + V_{BB})$, la branche de parabole sera croissante jusqu'à un maximum $c = \dfrac{V_{AA} - V_{AB}}{V_{AA} + V_{BB} - 2\,V_{AB}}$ puis décroissante si $V_{AB} > V_{AA}$. Elle sera décroissante de A en B, si $V_{AB} < V_{AA}$.

Des courbes U (c) et S (c) on déduit immédiatement la variation de l'énergie libre F (c), à température constante :

$$F\,(c) = U\,(c) - T\,S\,(c)$$

3 - STABILITÉ DES SOLUTIONS SOLIDES

Considérons le mélange (1 - c) A + c B : l'énergie libre du mélange varie linéairement entre F_A et F_B . La solution de même composition c sera plus stable si la courbe F_c est située entièrement au-dessous de cette droite : c'est le cas de la figure (a). Le mélange A + B sera plus stable que la solution solide dans le cas b.

Dans le cas c, la solution solide n'est stable qu'au-dessus de la concentration c_0 et dans le cas d entre c_1 et c_2.

On résumera la question en disant qu'une solution solide existe en toutes proportions lorsque $\dfrac{\partial^2 F}{\partial c^2} > 0$ dans le domaine $0 < c < 1$.

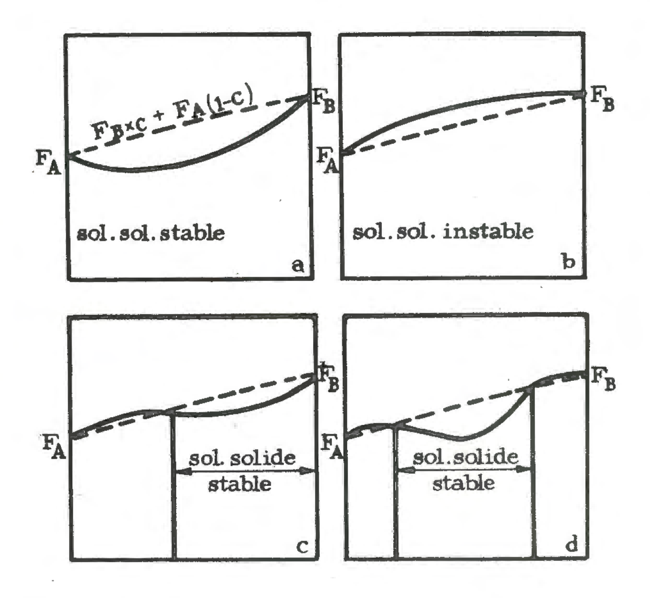


Fig. 60. - Stabilité des solutions solides (température constante).

Lorsqu'il existe deux solutions solides limitées: α (riche en A), β (riche en B), à chacune correspond une courbe F_α et F_β .

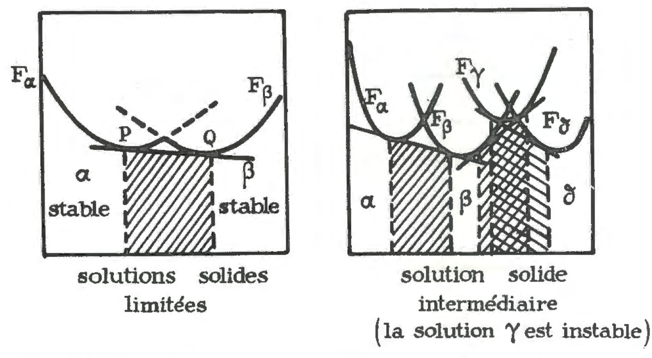


Fig. 61. - Stabilité des solutions solides (températures constantes).

Construisons la tangente commune, P Q, et considérons un point G placé sur l'une ou l'autre courbe entre les concentrations c_P et c_Q.

De telles solutions solides ne peuvent pas exister, car elles sont moins stables que le mélange de solutions solides : α (concentration c_P) + β (concentrations c_Q) dont l'énergie libre est représentée par un point sur la droite P Q.

Le domaine hachuré est donc, à la température où a été dressé le diagramme, un domaine de non-miscibilité des phases α et β.

La figure 61 b représente un cas plus complexe.

4 - VARIATIONS AVEC LA TEMPÉRATURE DE L'ENTROPIE ET DE L'ÉNERGIE LIBRE D'UNE SOLUTION SOLIDE

L'énergie interne est :

$$U_o + \int_o^T c_v \, dT$$

dans laquelle U_o est la valeur de U_c du paragraphe précédent et $\int_o^T$ l'énergie de vibration.

L'entropie est :

$$S_o + \int_o^T \frac{c_v}{T} \, dT \quad \text{(voir p. 8)}$$

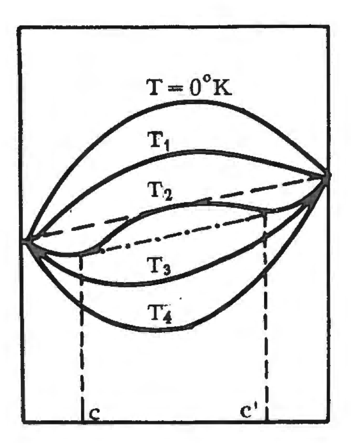


Fig. 62. - Courbes d'énergie libre F à différentes températures
$T = 0°K$, T_1 pas de solution solide
T_2 solutions solides limitées
T_3, T_4 solutions solides toutes proportions.

Dans laquelle S_o est l'entropie de mélange, et $\int_o^T \frac{c_v}{T} dT$ l'entropie de vibration.

L'énergie libre : F = U - T S, varie donc comme :

$$U_o - T S_o + \left[\int_o^T c_v \, dT - T \int_o^T \frac{c_v}{T} \, dT \right]$$

U_o varie en fonction de c comme l'indique par exemple, la figure 59-(3). En y ajoutant le terme entre crochets, qui varie avec la température et aussi avec la concentration, on peut établir un réseau de courbes qui ont l'allure suivante (fig. 62) :

Lorsque T = o, F = U_o la solution solide n'est pas stable. La courbe s'affaisse de plus en plus, quand T augmente : pour T_2, elle présente un domaine de non-miscibilité, compris entre c et c'.

Pour T_3, c'est une solution solide en toutes proportions.

5 - ÉQUILIBRE ENTRE LA SOLUTION LIQUIDE ET LA SOLUTION SOLIDE

Par un procédé analogue, on peut théoriquement calculer les énergies libres des solutions liquides en fonction de la concentration et de la température.

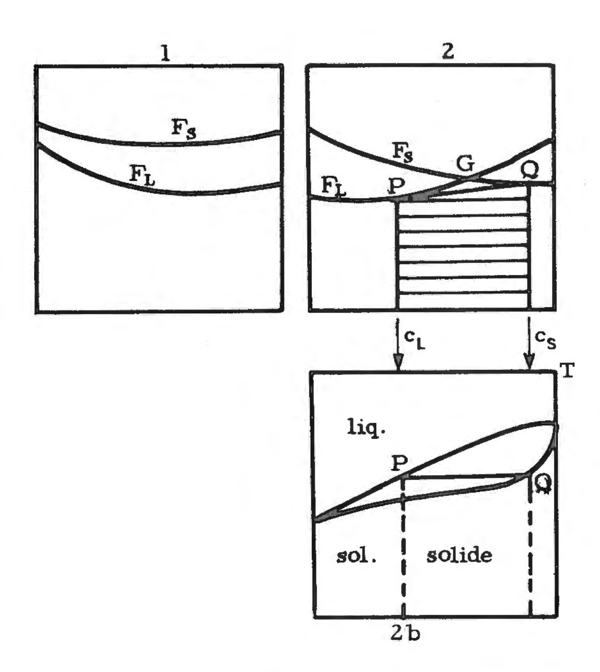


Fig. 63. - Isothermes d'énergie libre pour la solution liquide (F_L) et pour la solution solide (F_S)
1°) liquide stable,
2°) solution solide en équilibre avec la solution liquide.

Lorsque F_L est située entièrement au-dessous de F_S, c'est le liquide qui est le plus stable ; lorsque F_S est au-dessous de F_L, c'est la solution solide.

Lorsque les courbes se coupent, le point G d'intersection ne peut représenter leur état stable, car le mélange de liquide de concentration c_L et de solide de concentration c_S possède une énergie libre plus faible qui est le point G' correspondant à G sur la tangente commune P Q. c_L et c_S sont deux points correspondants du liquidus et du solidus sur l'isotherme T.

On généralisera rapidement ces notions à des cas plus compliqués.

D - ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

Au point de vue structural, les solutions solides se répartissent en trois grands groupes : solutions solides de substitution (remplacement isomorphe) d'interposition (d'addition) de soustraction (déficitaires).

1 - SOLUTIONS SOLIDES DE SUBSTITUTION (remplacement isomorphe) ET COMPOSÉS INTERMÉDIAIRES

Ce sont les plus fréquentes, celles qui ont attiré l'attention des chimistes (depuis Mitscherlich). La plupart des alliages métalliques sont constitués par des solutions solides de substitution.

a) Solutions solides en toutes proportions

Dans les alliages :

L'atome dissout occupe la place d'un atome normal, il se substitue à lui.

Il faut pour cela qu'il satisfasse à plusieurs conditions :

a) Conditions d'encombrement : le rayon atomique de l'atome dissout ne doit pas être très différent de celui de l'atome normal.

Une différence relative de 14 % entre les rayons atomiques est rarement dépassée.

b) Condition d'électropositivité : l'élément dissout doit avoir à peu près même électropositivité que l'élément qu'il remplace. S'il est plus électronégatif, ou s'il est plus électropositif, il a tendance à former une combinaison.

D'autres conditions, mal définies semblent jouer un rôle important : facteur d'électronicité de Pauling par exemple.

EXEMPLES : Au - Ag, Au - Cu (solutions solides complètes) (voir fig. 50 et 51).

Dans les cristaux ioniques :

Des conditions similaires doivent être réalisées : la condition d'encombrement joue un rôle important, mais c'est surtout le facteur électrovalence qui importe.

Normalement, un ion ne peut être remplacé que par un ion de même encombrement (à ± 14 % près), de même électrovalence. C'est le cas des séries isomorphes classiques :

EXEMPLES :

$(Mg, Ni, Zn)^{++} [(S, Cr) O_4]^{--}$, $7 H_2O$ orthorhombiques (sulfates magnésiens)

$(K, NH_4, Tl)^{+} (Al, Cr)^{+++} [S O_4]_2$, $12 H_2O$ cubiques (aluns - α)

(Mg, Fe, CO, Ni) O cubiques

$(Mg, Fe)_2 [Si O_4]$ (olivine-fayalite)

$(Ca, Sr) Si O_3$ (wollastonite)

(Li, Na) Cl cubique, etc...

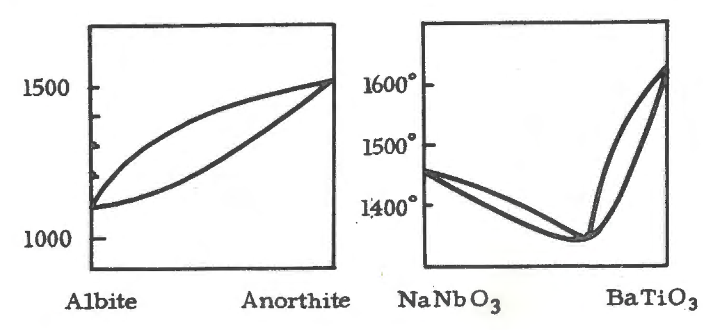


Fig. 64.- Diagrammes thermiques de solutions solides ioniques (avec compensation électrostatique).

Les diagrammes thermiques de ces deux derniers exemples présentent un point de Gibbs minimum.

Mais la condition "de même électrovalence" n'est pas indispensable une catégorie importante de solutions solides ioniques est caractérisée par une double substitution avec compensation électrostatique.

EXEMPLE : feldspath plagioclases (tricliniques)

Albite $Na^{+} [Si_3 Al O_8]^{-}$
Anorthite $Ca^{++} [Si_2 Al_2 O_8]^{--}$ } $(Na_{1-x} Ca_x) [Si_{3-x} Al_x O_8]$

Entre crochets, la composition du squelette silicaté rigide des feldspaths (voir livre I).

Le remplacement de Na^+ par Ca^{++}, dans les lacunes de ce squelette, est compensé par le remplacement d'un Si^{IV} par un Al^{+++}, dans le squelette :

$$\begin{array}{l} Na^+ \rightarrow Ca^{++} \\ Si^{IV} \rightarrow Al^{+++} \\ \hline 5+ \rightarrow 5+ \end{array}$$

Titanate de baryum, niobate de sodium (cubiques)

$$Ba\left[Ti\ O_3\right] + x\ Na\left[Nb\ O_3\right] = (Ba_{1-x}\ Na_x)\ \left[(Ti_{1-x}\ Nb_x)\ O_3\right]$$

entre guillemets, la composition du squelette "titanate" rigide dans les trois dimensions (voir livre I).

Le remplacement de Ba^{++} par Na^+, dans les lacunes de ce squelette est compensé par le remplacement d'un Ti^{IV} par un Nb^{V}, dans le squelette :

$$\begin{array}{l} Ba^{++} \rightarrow Na^+ \\ Ti^{IV} \rightarrow Nb^{V} \\ \hline 6+ \rightarrow 6+ \end{array}$$

b) Solutions solides limitées et solutions solides intermédiaires

Lorsque ces conditions ne sont pas parfaitement réalisées, les solutions solides de 1re espèce sont plus ou moins rapidement limitées et il se forme des solutions solides intermédiaires. Celles-ci sont caractérisées, soit par un point de transition, si les électropositivités des éléments ne sont pas trop différentes, soit par un point de Gibbs maximum, lorsqu'elles diffèrent davantage.

Chacune de ces solutions solides intermédiaires correspond à un composé cristallin, de composition variable mais de structure constante (à l'effet Vegard près) : c'est un Berthollide (1).

Nous avons vu comment l'on peut préciser, malgré tout, la formule type de ces Berthollides, lorsqu'il y a un point de Gibbs maximum. Nous verrons par quel moyen on peut la préciser lorsqu'il y a un point de transition (voir p. 100 et p. 142).

EXEMPLES D'ALLIAGES : cuivre-zinc

Hume-Rothery a donné les lois qui semblent déterminer les formules de ces divers composés métalliques : Si a/e est le rapport

(1) On oppose les Berthollides, composés chimiques de composition variable entre certaines limites, aux Daltonides composés chimiques de composition stoechimétrique constante, qui sont, elles de véritables combinaisons. Ainsi se perpétue le souvenir de la controverse scientifique qui opposait Berthollet et Dalton.

du nombre d'atomes au nombre des électrons de valence, dans l'alliage:

a/e	Type structural	Composés métalliques
$\frac{14}{21}$ (= $\frac{2}{3}$)	β (1) (cube centré)	Cu Zn-Ag Zn-Au Zn-Au Mg-Ag Cd Cu_3 Al-Cu_3 Ga
$\frac{13}{21}$	γ (maille multiple) (cube centré)	Cu_5 Zn_8-Ag_5 Zn_8-Au_5 Zn_8-Cu_5 Cd_8-Ag_5 Cd_8 Cu_9 Al_4-Cu_9 Ga_4 Cu_{31} Si_8-Cu_{31} Sn_8 Cu_9 Al_3 Zn_2
$\frac{12}{21}$ (= $\frac{4}{7}$)	ε (hexagonale)	Cu Zn_3-Ag Zn_3-Au Zn_3-Cu Cd_3-Ag Cd_3 Ag_5 Al_3 Cu_3 Sn-Cu_3 Ge-Cu_3 Si

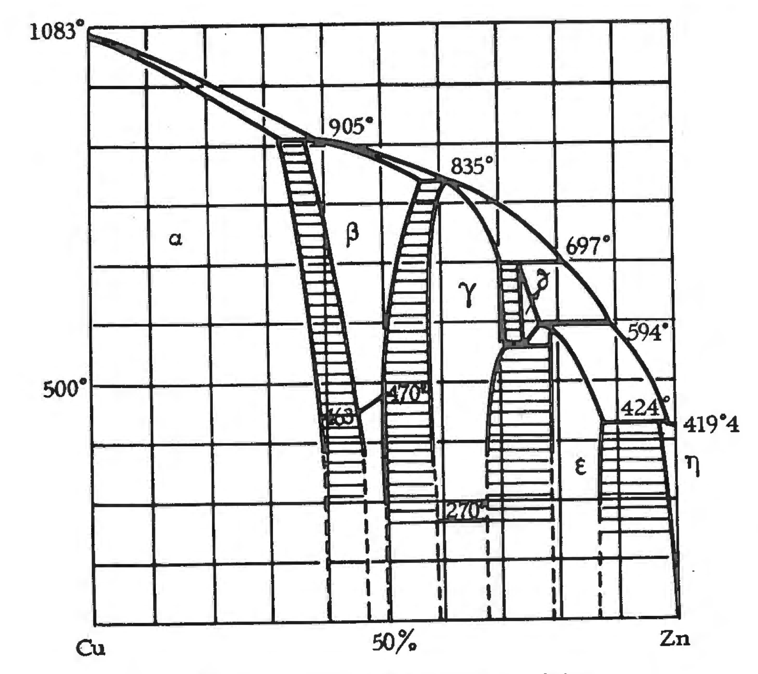


Fig. 65. - Diagramme thermique des laitons.

Exemple de solutions solides ioniques limitées

Feldspaths { orthose K (Si_3 Al O_8) monoclinique
{ albite Na (Si_3 Al O_8) triclinique (pseudo-monoclinique)

(1) Les types β γ ε ont les mêmes structures que les solutions solides repérées par ces mêmes lettres dans le diagramme des laitons (Cu - Zn).

L'ion Na^+ est sensiblement plus petit que l'ion K^+ ($R_K / R_{Na} = \frac{133}{100}$)
C'est sans doute la raison pour laquelle ces deux feldspaths ne sont pas parfaitement miscibles : en présence d'eau sous pression (3 000 atm.), il semble que l'on ait deux solutions solides limitées.

REMARQUE : pour des pressions d'eau plus faibles, les deux feldspaths sont au contraire entièrement miscibles, aux environs de 700°. A température plus basse, ils ne sont plus que partiellement miscibles.

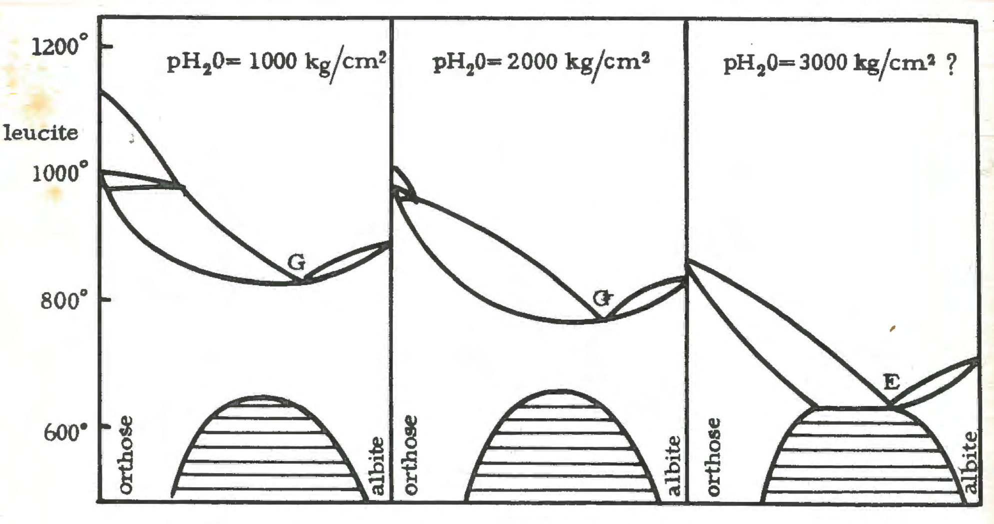


Fig. 66. - Diagrammes thermiques théoriques des relations entre feldspaths potassiques et sodiques (d'après Mac Kensie 1952).

Remarquons aussi que, sous pression d'eau réduite, ce n'est plus l'orthose qui apparait, mais la leucite K (Si_2 Al O_6).

Les feldspaths sont loin d'être des cristaux ioniques purs : la présence d'un squelette silicaté à trois dimensions, révèle une contribution appréciable du caractère covalent dans les liaisons interatomiques (voir livre I).

<u>Exemple de solutions solides ioniques limitées avec solution solide et composé intermédiaire</u>.

- Calcite CO_3 Ca rhomboédrique
- Giobertite CO_3 Mg rhomboédrique (même structure)

Les solutions solides de première espèce semblent rapidement limitées : la calcite contient rarement plus de 16 % de Mg, la giobertite plus de 10 % de Ca. Le composé intermédiaire est la dolomie $CO_3 Ca_{0,5} Mg_{0,5}$, de composition assez variable : depuis $CO_3 Ca_{0,8} Mg_{0,2}$ jusqu'à $CO_3 Ca_{0,45} Mg_{0,55}$.

Dans le composé $CO_3 Ca_{0,5} Mg_{0,5}$ le plus stable de cette solution solide intermédiaire, les Ca alternent régulièrement avec les Mg sur les axes ternaires (voir livre I). Cette substitution ordonnée doit être rapprochée de ce que l'on appelle une solution solide ordonnée (voir p. 135). Par suite de cet ordre la symétrie appartient à l'hémiédrie centrée ($\bar{3}$).

2 - SOLUTIONS SOLIDES D'ADDITION (Interposition) ET COMPOSÉS INTERSTICIELS

a) Cas des alliages

L'atome dissout occupe une position intersticielle : son encombrement (rayon atomique) doit être faible, car, s'il peut provoquer une déformation locale du réseau de la matrice, cela ne doit pas aller jusqu'à rendre le réseau instable.

EXEMPLES : <u>L'austénite</u>

Solution solide de carbone dans le fer γ.

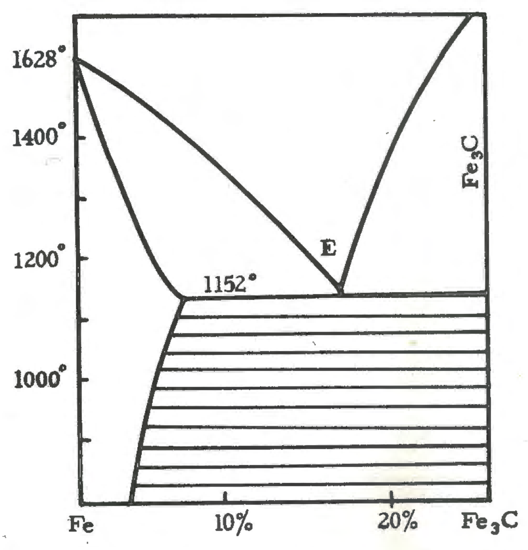


Fig. 67. - Diagramme thermique des aciers Fe - C (simplifié).

Le fer γ, stable à haute température, présente la structure d'un assemblage cubique faces centrées (voir livre I). Les atomes de carbone, de petite taille (R_c/R_{Fe} = 0,77/1,244 = 0,62) sont logés dans les "lacunes octaédriques" de cet assemblage (1). Théoriquement cette interposition de carbone ne devrait pas déformer le réseau.

(1) Les rayons X ont de la peine à déterminer les sites occupés par le carbone (atomes légers et peu nombreux) mais la diffraction des neutrons ne laisse aucun doute sur cette localisation.

Il y a autant de lacunes octaédriques que d'atomes de fer ; cependant la plupart de ces lacunes restent vides : saturée en carbone l'austénite n'en contient que 8 % environ (proportion pondérale : 1,6 %). Lorsqu'on dépasse cette proportion c'est un eutectique qui précipite (austénite + cémentite).

Nous avons là un exemple de solution solide d'addition très rapidement limitée : il n'y a pas de solutions solides intermédiaires correspondantes à des composés intersticiels (Fe_3C est une combinaison).

REMARQUE : Lorsque le rapport $R_C/R_M < 0,59$, on observe au contraire des "composés intersticiels". C'est le cas des carbures Zr C, Ti C, des nitrures Zr N, Ti N, des hydrures Zr H, Ti H, qui ont la structure de Na Cl. Mais ces composés sont de véritables combinaisons et leur composition ne parait pas variable. Il en est autrement de U C et U N (structure de Na Cl) qui sont des solutions solides de composition variable.

Dans ces solutions solides et composés intersticiels, les liaisons entre le métal et le métalloide sont étroites (liaison covalente de résonnance d'après Pauling) : d'où leur dureté et leur conductivité particulières.

b) Cas des cristaux ioniques

Les cas de solutions solides d'insertion d'ions dans un composé ionique ne peuvent pas théoriquement se présenter, sans une compensation électrostatique. Elle est rendue possible lorsque le cation a une valeur variable. Ainsi UO_2 cubique (pechblende) présente la structure typique de la fluorine (voir livre I) sa composition varie dans de larges limites (entre $UO_{1,85}$ et $UO_{2,25}$) sans que sa structure subisse une modification. Il semble que l'on ait affaire à des solutions solides où, tantôt l'uranium, tantôt l'oxygène en excès, se logent dans les "sites cubiques" inoccupés.

c) Structures encageantes (clathrate)

Au contraire de l'austénite, solution solide limitée rapidement vers les fortes concentrations en atome intersticiel, le type de solution solide que présente l'hydroquinone avec les gaz rares et les petites molécules, est rapidement limité vers les faibles concentrations : dans ce cas les molécules (ou atomes étrangers) sont emprisonnées dans les lacunes de la structure mais ne sont pas chimiquement liées à l'hydroquinone.

L'hydroquinone pure est monoclinique, mais par cristallisation dans le méthanol, on obtient des cristaux rhomboédriques (β-hydroquinone), qui en réalité répondent à la formule :

$$3\ C_6H_4(OH)_2\ ,\ 1\ CH_3OH$$

Le même cristal rhomboédrique, avec le même point de fusion, s'obtient dans d'autres milieux. Il a toujours pour formule, quelle que soit la molécule étrangère : $3\ C_6H_4(OH)_2,\ 1\ M$.

M peut être : CH_3OH, CH_3CN, C_2H_2, HCO_2H... H Cl, H Br, H_2S... SO_2, CO_2... ou même un gaz rare A, Kr...

La structure des β-hydroquinones explique ces propriétés étonnantes : les molécules OH - C_6H_4 - OH sont étroitement liées entre elles par les liaisons fortes (liaisons - hydrogène de 2,75 Å) qui

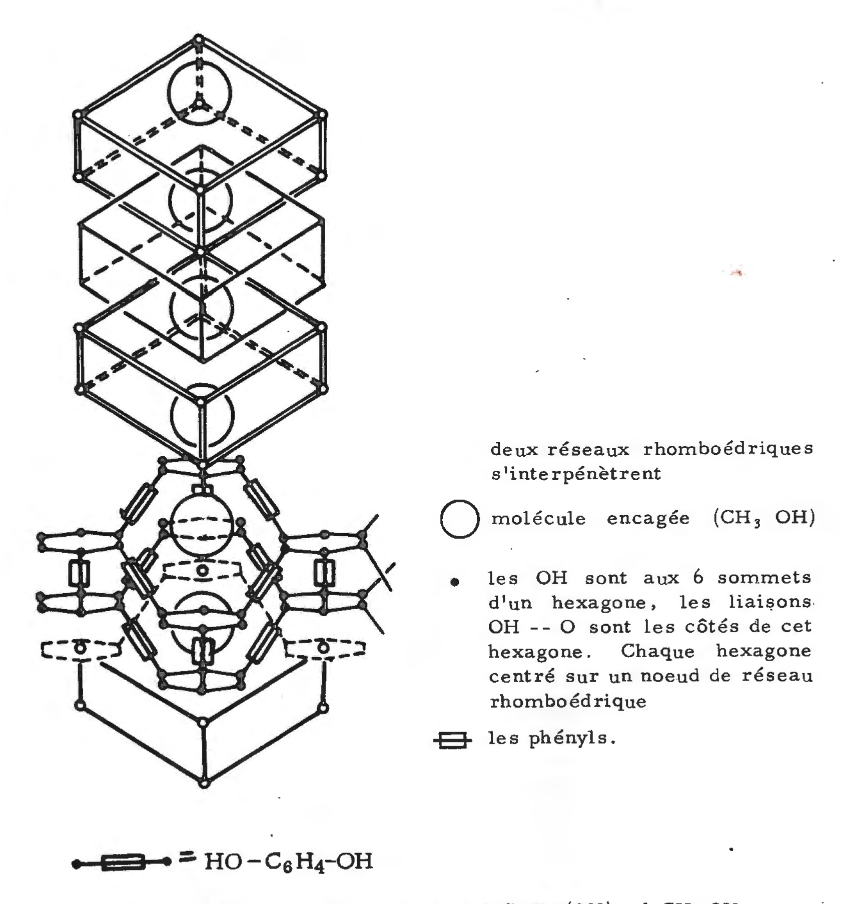


Fig. 68. - Schéma de structure de $3\ C_6H_4(OH)_2,\ 1\ CH_3OH$.

s'établissent entre les radicaux OH. Les molécules forment ainsi un <u>réseau - cage</u> de symétrie rhomboédrique. En réalité, il y a deux réseaux - cages qui s'interpénètrent : les noeuds $(OH)^6$ de l'un sont aux centres des cages de l'autre, les "barreaux" (C_6H_4) de l'un traversent en leurs milieux les faces losanges des cages de l'autre. Cette dispo-

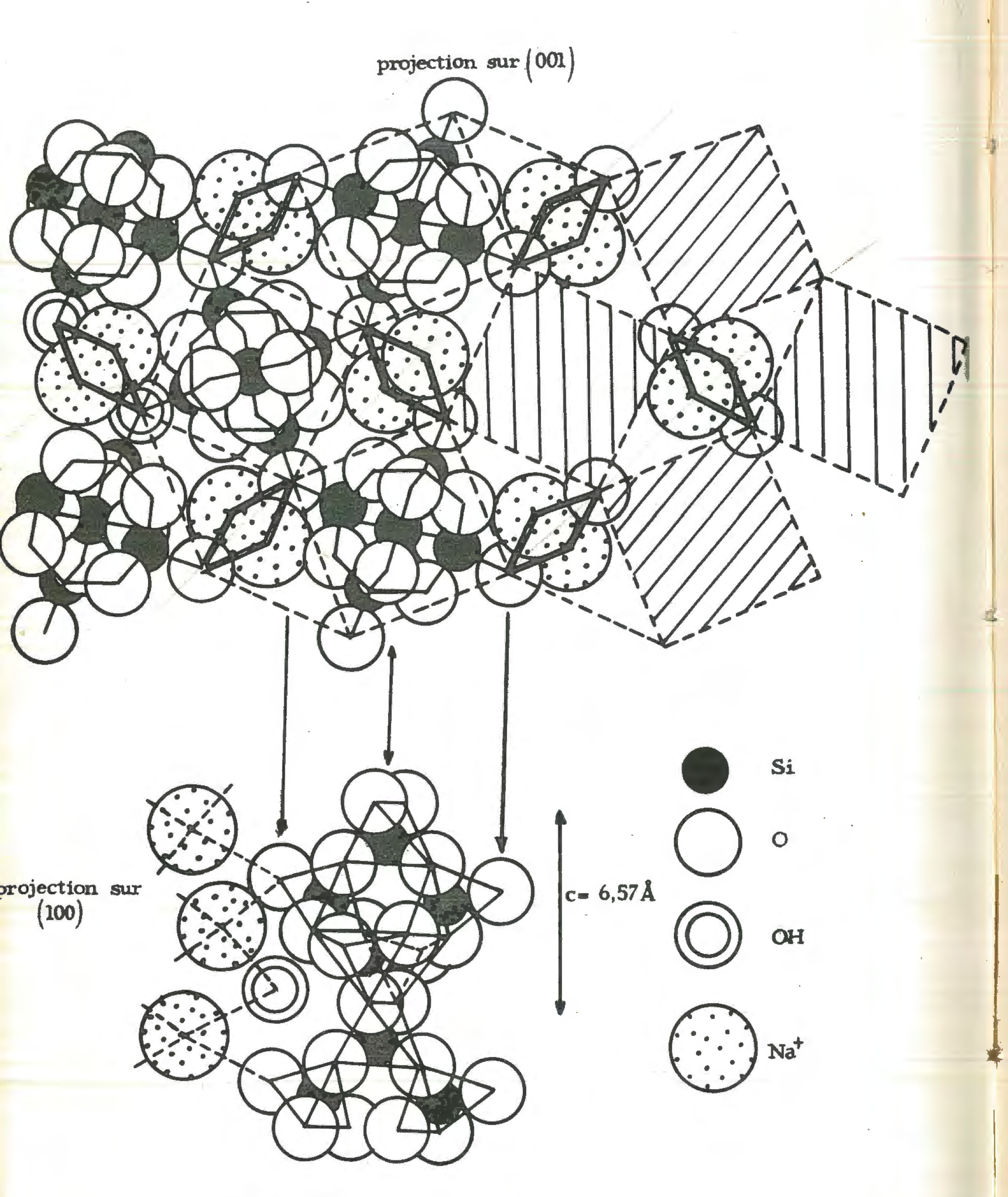


Fig. 69. - Structure du mésotype - projection sur (001).

sition laisse de larges lacunes vides. Lorsque ces lacunes sont occupées par une petite molécule étrangère M, la structure cage est stabilisée.

Les molécules étrangères sont emprisonnées dans ces cages et ne peuvent se manifester extérieurement (par leur tension de vapeur par exemple). Comme il y a une lacune pour trois molécules, la solution solide saturée prend le caractère d'un composé (3 hydroquinone, 1 M). Mais il n'y a aucune liaison entre la molécule et l'hydroquinone, ou tout au moins des liaisons extrèmement faibles. La molécule est "libre" dans la lacune : par agitation thermique elle devient molécule tournante. Il ne s'agit pas d'une véritable combinaison, ni même d'une combinaison moléculaire : c'est un composé cristallin d'insertion.

Le complexe Ni $(CN)_2$ NH_3 donne aussi un clathrate avec les petites molécules (par exemple : 1 Ni $(CN)_2$ NH_3, 1 C_6H_6, de même le complexe :$[Fe\ (CN\ CH_3)_6]$ Cl_2, 3 H_2O.

d) Structures zéolithiques

Les zéolithes sont des silicates hydratés et forment une famille très diverse de composition et de structure. Cependant les zéolithes ont toutes en commun le même caractère : la structure est formée d'un squelette acide silicaté, rigide mais assez lâche pour laisser des lacunes allongées en forme de canaux, communiquant avec l'extérieur. Dans ces canaux sont logés des cations (Na , Ca ...) hydratés qui saturent le squelette acide. Cette particularité de structure explique les deux propriétés caractéristiques des zéolithes : l'hydratation zéolithique et l'échange des bases.

Nous prendrons comme exemple une zéolithe quadratique : le mésotype :$[Si_3\ Al_2\ O_{10}]$ Na_2, 2 H_2O.

La figure représente, idéalisée, une projection de la structure sur le plan (001) : le squelette silicaté est entièrement formé de tétraèdres $[Si\ O_4]$ soudés par leurs 4 sommets oxygène (Si lié à 4 O, O lié à 2 Si) et correspond à la formule globale $[Si\ O_2]$. Le remplacement, à l'intérieur des tétraèdres, de 2 Si^{4+} sur 5 par 2 Al^{3+} conduit à la formule du squelette silicaté acide $[Si_3\ Al_2\ O_{10}]^{--}$. Ce squelette laisse de larges lacunes, en forme de canaux à section losange, parallèles à l'axe 4 ([001]). Les ions Na^+ sont localisés dans ces canaux, ainsi que les molécules H_2O.

a) HYDRATATION ZEOLITHIQUE :

La composition (silicate, 2 H_2O) est celle du mésotype à l'état naturel. Si l'on chauffe progressivement le mésotype, il se déshydrate progressivement et d'une manière réversible, en équilibre avec la tension de vapeur d'eau extérieure. La déshydratation complète s'achève vers 120°. Durant cette déshydratation, le cristal ne parait

pas s'altérer et la maille n'est pas modifiée (rigidité du squelette) toutes les propriétés physiques (densité, indices) varient d'une façon continue en fonction de la teneur en eau.

Les zéolithes se distinguent par ces propriétés des hydrates ordinaires, qui se décomposent brusquement lorsque la température de déshydratation est atteinte : ce n'est pas une combinaison, comme un hydrate ordinaire, mais un composé cristallin de composition variable : une solution solide d'insertion de l'eau dans le silicate.

On peut aussi comparer cette eau à de l'eau adsorbée sur la surface interne des lacunes ouvertes à l'extérieur.

Une fois déshydratée, la zéolithe se réhydrate lentement à froid en atmosphère humide jusqu'à saturation à 2 H_2O. On a pu observer que les lois de la diffusion sont vérifiées et déterminer le coefficient D de diffusion et l'énergie d'activation de cette diffusion.

Une fois déshydratée, la zéolithe peut absorber d'autres molécules que H_2O ; par exemple NH_3, CO_2 et même des gaz monoatomiques Hg, A.

Cette adsorption interne de molécules étrangères ne semble commandée que par la condition d'encombrement : la molécule doit être assez petite pour pénétrer dans les canaux. Les lois de diffusion pendant cette adsorption, sont différentes de celles des molécules d'eau. Par exemple, l'adsorption de NH_3 est partiellement autocatalytique, ce qui démontre une réaction, entre NH_3 et le silicate, plus nette qu'entre H_2O et le silicate.

Ces molécules peuvent être chassées, par chauffage plus ou moins poussé; la zéolithe peut alors réabsorber de l'eau. Cependant, quand il y a réaction (NH_3 par exemple), il est difficile de reconstituer la zéolithe originelle.

b) ECHANGE DE BASES

On peut considérer les zéolithes comme des composés d'adsorption interne d'ions (Na^+ par exemple) dans les lacunes : en effet un ion peut être toujours déplacé par un ion plus "actif".

Ainsi, une zéolithe sodique, comme le mésotype, plongée dans une solution diluée d'un sel de calcium devient une zéolithe calcique ; il y a substitution des ions, dans les proportions commandées par leurs électrovalences respectives : un ion Ca^{++} remplace deux ions Na^+.

Inversement, la zéolithe calcique, peut être transformée en zéolithe sodique, mais la substitution est plus difficile, parce que le Na^+ est moins actif que le Ca^{++} : il faut la mettre en contact très longtemps avec une solution concentrée de sel de sodium.

On a établi l'ordre d'activité des différents ions par rapport à la zéolithe ; il est en gros semblable à l'ordre d'activité des ions dans

les expériences d'adsorption classique, les ions les plus actifs sont les petits ions fortement chargés.

Cette propriété est à la base d'une utilisation industrielle intéressante : le détartrage des eaux destinées aux chaudières. Par filtration à travers un lit de permutites (zéolithes artificielles) ; l'eau est débarrassée de son Ca^{++}, remplacé par du sodium (le carbonate de soude ne présente aucun danger pour les chaudières).

Le procédé est économique, parce que, une fois utilisées et saturées en calcium, les permutites peuvent être rénovées par séjour prolongé dans une saumure de Na Cl.

La qualité du cation a une influence sur la façon dont est retenue l'eau d'hydratation : une zéolithe sodique se déshydrate plus facilement qu'une zéolithe calcique cela montre simplement que les cations adsorbés sont partiellement solvatés, c'est-à-dire liés aux molécules d'eau adsorbées.

e) Composés intersticiels du type urée-paraffine

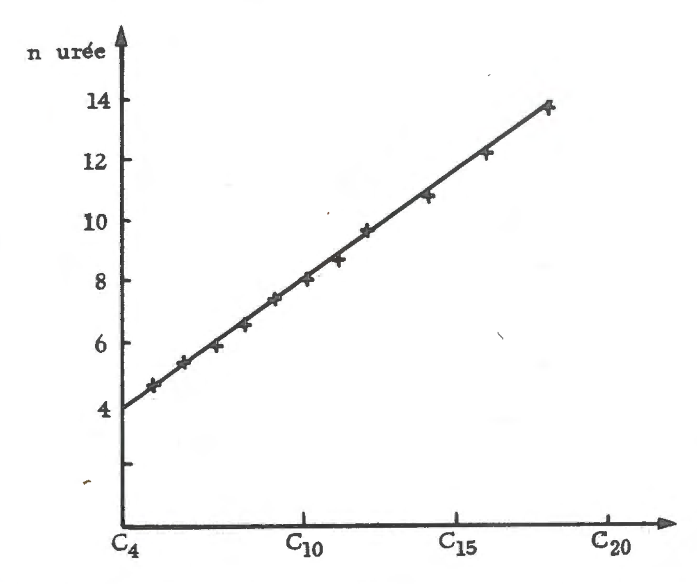


Fig. 70.- Nombre de molécules d'urée combinées à une molécule de paraffine $C_x H_{2x+2}$ (en fonction du nombre de carbone de la paraffine : $5 < x < 18$).

L'urée en présence de paraffine donne naissance à des cristaux rhomboédriques dont la composition est anormale :

$$(C_x H_{x+2}), n [CO (NH_2)_2]$$

n est proportionnel au nombre x de carbones de la paraffine, mais n'est pas en général en proportion stoéchiométrique.

La structure de ces composés cristallins explique cette anomalie. Tous ces composés présentent la même maille rhomboédrique qui est celle d'un squelette rigide formé par les molécules d'urée. La rigidité est assurée, comme pour la β hydroquinone, par les liaisons hydrogène fortes entre les radicaux NH_2 d'une molécule et les oxygènes de deux molécules voisines.

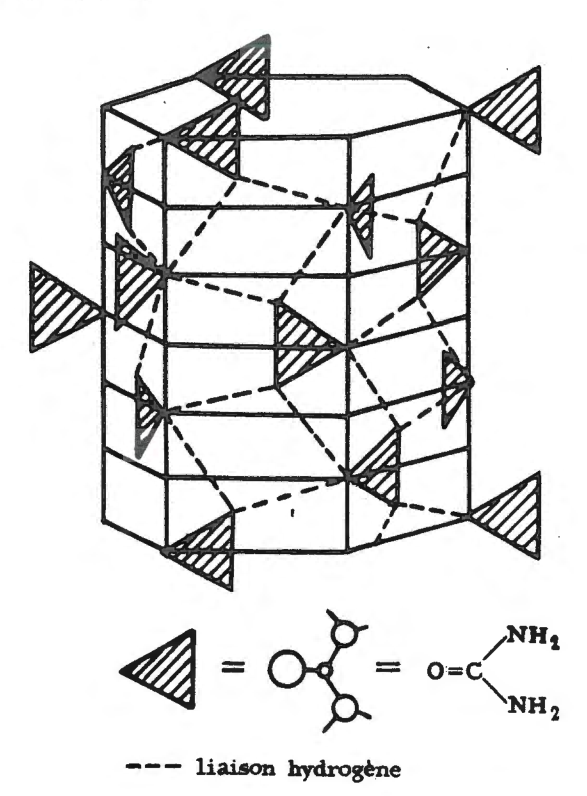


Fig. 71. - Schéma de structure des composés urée-paraffine.

Le squelette d'urée rappelle le "nid d'abeille" et comporte de larges lacunes hexagonales ; les chaines de paraffine sont logées dans ces canaux et s'enfilent bout à bout. Ceci explique la composition du cristal : la longueur d'une paraffine est proportionnelle au nombre x de carbone qu'elle contient (longueur du chainon : 1,40 Å). La distance entre deux étages d'urée dans le squelette est de 2,1 Å, et chaque étage correspond à une molécule d'urée. Le rapport de proportionalité de la droite n (x) est donc : $\frac{1,4}{2,1} \simeq \frac{2}{3}$.

Les molécules de paraffines sont engagées dans les canaux, mais elles ne sont pas fortement liées avec les molécules d'urée. On peut considérer qu'elles sont pratiquement libres et on les assimile à des molécules tournantes. Cependant, si faible soit-elle, la liaison existe. En effet, les molécules de paraffines sont indispensables à la stabilité du squelette. Sans paraffine, à l'état pur, l'urée cristallise dans le système quadratique (1).

La thio-urée présente la même propriété que l'urée envers les paraffines. L'acide desoxycholique également, mais ses lacunes semblent plus larges : en effet, il donne non seulement des composés avec les paraffines mais avec le diphenyle et ses substitués.

f) Solutions solides et composés cristallins relatifs aux structures en feuillets superposés

Certains cristaux sont formés de feuillets superposés, liés entre eux par des formes relativement faibles. Chaque feuillet est formé de lits d'atomes et présente, suivant le nombre de lits, une structure plus ou moins complexe. Les forces qui lient les atomes dans un même feuillet sont relativement fortes : chaque feuillet est donc rigide, mais le cristal n'est rigide que dans deux dimensions, celle du plan des feuillets. Dans la troisième dimension il a des propriétés particulières :

1°) sa cohésion est faible (clivage facile)
2°) un certain désordre peut, dans certains cas, être observé dans la succession des feuillets (désorientation),
3°) entre les feuillets peuvent s'intercaler des atomes, des molécules ou même des feuillets étrangers.

De telles structures, dont le squelette est à 2 dimensions seulement, sont susceptibles de donner des solutions solides d'interposition d'un type particulier.

Solutions solides de type zéolithique

Ce type est présenté par certaines argiles (montmorillonites, illites, vermicultes).

Prenons le cas des montmorillonites, le mieux étudié.

La montmorillonite correspond à la formule type :

$$\left[O_6 - Si_4 - O_4\,(OH)_2 - Al_{3,34}\,Mg_{0,66} - O_4\,(OH)_2 - Si_4 - O_6\right] 0,66\ Na,\ n\,H_2O$$

(1) On a proposé d'utiliser cette propriété pour obtenir une séparation automatique des paraffines simples et des paraffines cycliques : seules les premières peuvent pénétrer dans les lacunes et l'urée, cristallisée dans le même solvant que les paraffines, ne retient que celles-là.

La formule écrite ainsi est une <u>formule structurale</u> : chaque terme compris entre deux tirets représente la composition d'un lit d'atomes. Entre crochets, la formule d'un feuillet silicaté, squelette à 2 dimensions. Ce squelette est acide et neutralisé par un certain nombre de cations Na placés, ainsi que les molécules d'eau, entre les feuillets. L'épaisseur d'un feuillet silicaté est : 6,8 A ; l'épaisseur des couches interstratifiées est variable.

Les propriétés zéolithiques se traduisent par l'hydratation zéolithique et l'échange de bases.

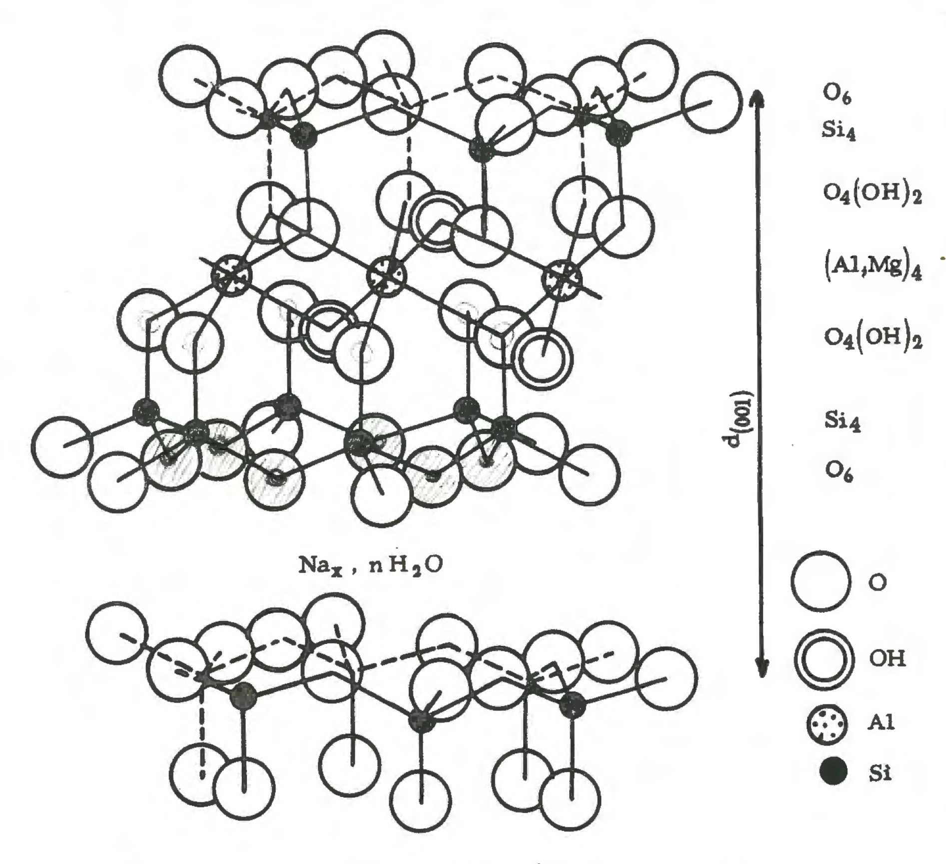


Fig. 72. - Structure de la montmorillonite (d'après Hofmann et Hendricks)

ECHANGE DE BASES

Encore plus facilement que les véritables zéolithes, le cation, externe au feuillet est interchangeable (voir p. 120). Classés par activité croissante, les ions se rangent ainsi :

Li^+ Na^+ $(N H)^+$ H^+ K^+ Ba^{++} Mg^{++} Rb^+ Ca^{++} Cs^+ CO^{++} Al^{+++} etc...

La capacité d'échange d'une argile est une mesure importante qui caractérise cette argile : par exemple ce sera la quantité de Ba qu'elle est capable de fixer, son pH étant 7 : environ 100 milliéquivalents par 100 g d'argile pour la montmorillonite.

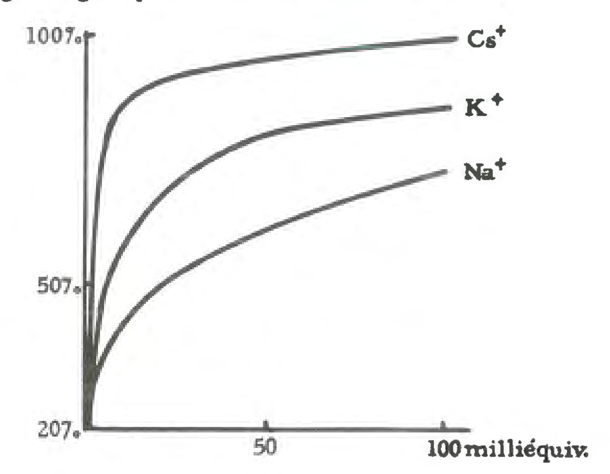


Fig. 73. - Echange de bases : Montmorillonite ($N H_4$), traitée par des solutions titrées de chlorures alcalins.

Par électrodialyse, l'argile est capable de se substituer entièrement en ions H^+ : on a alors une montmorillonite acide.

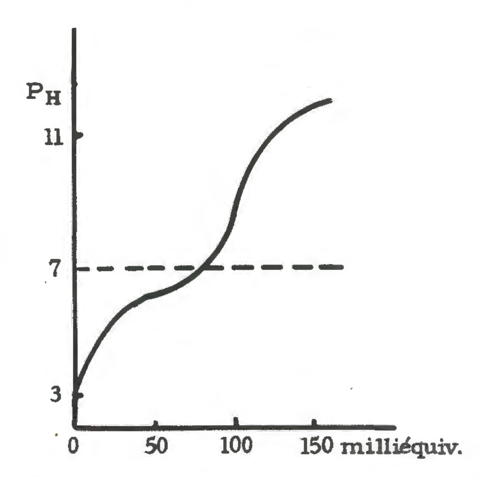


Fig. 74. - Courbe de titration d'une montmorillonite acide.

Les courbes de titration des argiles reflètent cette capacité d'échange de H^+ par Na^+ de la solution titrée Na OH.

Il semble même que les argiles présentent une capacité d'échange pour les anions (en particulier pour la fixation de PO_4^{3-}).

Ces propriétés sont évidemment importantes pour comprendre comment un sol de culture retient les engrais minéraux.

HYDRATATION

Les montmorillonites présentent une capacité d'absorption énorme pour l'eau : un cube de montmorillonite séché, plongé dans l'eau, gonfle jusqu'à atteindre un volume dix fois supérieur au volume primitif : il prend alors l'apparence d'une gelée translucide et la moindre agitation le disperse dans l'eau.

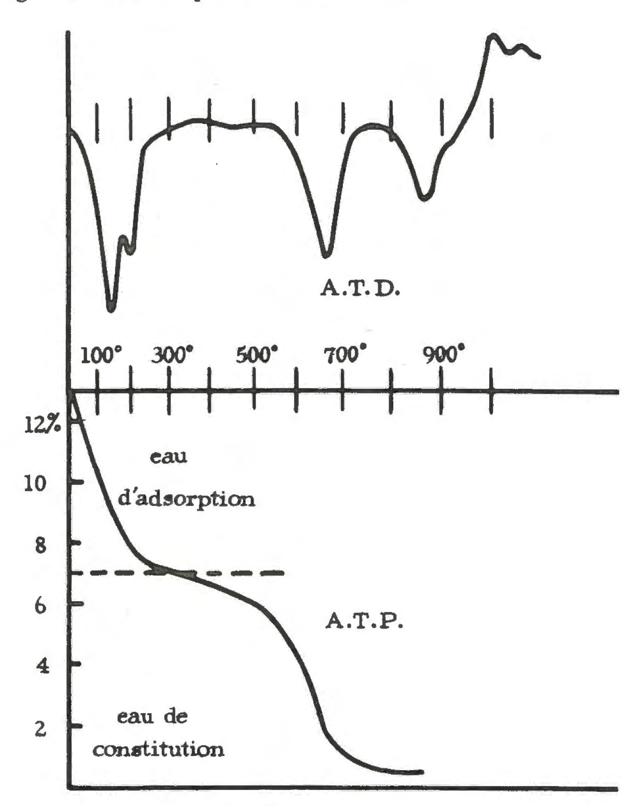


Fig. 75. - A.T.D. et A.T.P. d'une montmorillonite.

Cette propriété est liée à la thixotropie de l'argile : les suspensions de bentonites, lorsqu'elles sont suffisamment concentrées, forment des gels (rigidité) si on les laisse en repos ; la moindre agitation liquéfie ce gel (fluidité), mais sitôt que l'agitation cesse, la bouillie redevient solide (1).

(1) D'où l'emploi de bouillie de bentonite dans les forages pétroliers: lorsque le forêt ne tourne plus, la bouillie immobilise les débris qui ne peuvent tomber au fond du forage, et coincer le trépan.

Le mécanisme de l'hydratation a été étudié par les rayons X, alors que la déshydratation a été étudiée par analyse thermique pondérale, et analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique montre que les molécules d'eau sont chassées à basse température (entre 100° et 250°). Un départ d'eau se produit encore vers 600°, mais il s'agit des OH^- du feuillet.

D'autre part, lorsque l'on déshydrate complètement la montmorillonite, sa période normale aux feuillets est de 9,8 Å. Si on la laisse se réhydrater lentement dans une atmosphère humide conditionnée, on constate, qu'à mesure qu'elle absorbe l'eau la période augmente : il y a gonflement du cristal par interposition d'eau. Il semble même que cette réhydratation se fasse par paliers successifs (Hendricks):

A 9,8 Å de période, l'analyse thermique différentielle montre qu'il y a encore une petite quantité d'eau - 0,02 g pour 1 g d'argile - que l'on peut chasser en chauffant à 180°.

A 12,8 Å de période, il y a 0,11 g d'eau, auxquels correspondent à la déshydratation, deux "crochets" endothermiques : l'un à 240°, l'autre à 200°.

La première serait "l'eau liée" ou eau de solvation du cation, l'autre serait l'eau adsorbée zéolithiquement sur une première couche à ce stade il existe une couche d'eau entre chaque feuillet ; l'épaisseur de la couche est 12,8 - 9,8 = 3 Å.

A 14,4 Å de période, il y a 0,20 g d'eau, auxquels correspondent à la déshydratation, 3 crochets endothermiques, l'un à 240°, l'autre à 200°, le dernier à 160°. Ce dernier correspond à une deuxième couche d'eau interposée dont l'épaisseur serait 14,4 - 12,8 = 1,6 Å.

Enfin, à 16,6 Å il y a environ 0,30 g d'eau dont la plus grande partie est déplacée par chauffage à 150° : c'est une troisième couche d'eau.

L'hydratation se poursuit ensuite, mais sans la même régularité : elle ne peut être suivie, ni aux rayons X, ni par la méthode thermique.

Les modalités de l'adsorption varient beaucoup suivant le cation qui est présent : le degré de solvation de l'ion facilite l'adsorption de l'eau.

Les montmorillonites se présentent donc comme des zéolithes dont le squelette n'est plus rigide dans les trois dimensions, ou si l'on veut, qui est extensible dans une dimension.

STRUCTURE A FEUILLETS INTERCALÉS

FIXATION DE MOLECULES ORGANIQUES

Les montmorillonites se rapprochent un peu des composés du type urée-paraffines, par leur propriété de pouvoir fixer des molécules organiques, en particulier les gros ions organiques :

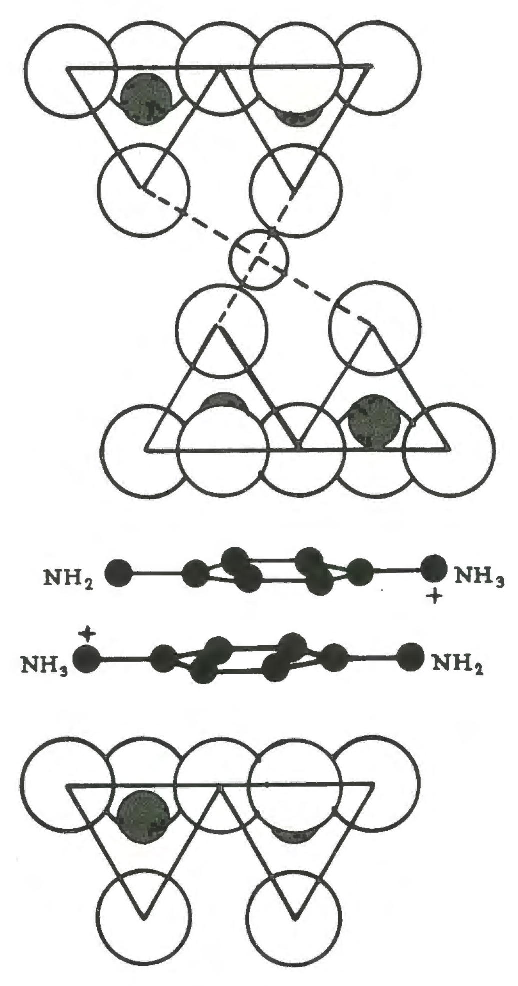


Fig. 76. - Complexe montmorillonite - cation organique (d'après Hendricks).

- amines alipathiques
- amines cycliques (pipéridine, 2-7 diaminofluorène, p. aminodiméthylaniline)
- alcaloides divers

Ce sont des corps aussi actifs que les cations minéraux : les amines aliphatiques sont aussi actives que l'ion H^+, les amines cycliques aussi actives que l'ion Ba^{++}.

Ces argiles fixent également les molécules polaires, qui déplacent l'eau interstratifiée : les alcools, poly-alcools, les cétones et les nitriles, ainsi d'ailleurs que le benzène, le naphtalène, etc...

Les complexes montmorillonites - molécules organiques qui se forment ont une certaine stabilité, et il est difficile de déplacer la molécule organique, une fois fixée (1).

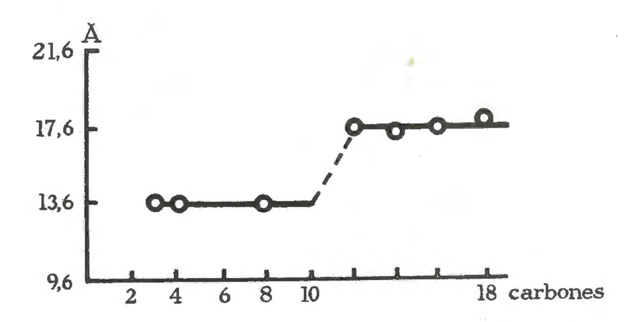


Fig. 77. - Valeurs de d_{001} des complexes montmorillonite - amine aliphatique en fonction du nombre de carbones de la chaine.

Certains de ces complexes ne comprennent qu'une couche interstratifiée (épaisseur ≃ 4 Å) : propanol, butanol, naphtalène. D'autres comprennent deux couches (épaisseur ≃ 8 Å) : méthanol, éthanol, glycérol, éthylèneglycol (2).

Enfin, plus rarement, on obtient des complexes à 3 couches et plus (épaisseur 12 - 15 Å) : acétonitrile, nitrométhane.

Ces complexes se forment en milieu aqueux et encore plus facilement dans un solvant organique : ainsi on obtient avec la dodécylamine en solution dans le nitrobenzène, un gonflement considérable de l'argile : le gel obtenu est 2 à 3 fois plus volumineux qu'avec l'eau (3).

---

(1) Ces propriétés sont importantes : elles expliquent pourquoi les sols argileux retiennent facilement les engrais organiques (fumure). En même temps les molécules adsorbées dans ces argiles sont en partie protégées par les feuillets, argileux, contre les ferments du sol.

(2) Ces complexes glycerol et éthylène-glycol sont très utilisés par les minéralogistes pour la reconnaissance des argiles : non seulement le cliché de diffraction de Debye-Scherrer est modifié (la période principale qui est de 14,4 Å - montmorillonite à 2 couches d'eau - passe à 17,7 Å - montmorillonite à 2 couches glycol), mais les anneaux sont beaucoup plus nets, comme si la cristallinité des grains argileux était améliorée.

(3) C'est un procédé employé pour obtenir une dispersion complète de l'argile : les grains sont eux-mêmes partiellement décomposés en feuillets.

Ces propriétés ne sont pas particulières aux argiles. On les retrouve semble-t-il dans certains sels basiques, caractérisés eux aussi par une structure feuilletée : ainsi s'expliquerait que le degré d'hydratation de ces sels soit variable. Certains même de ces précipités donnent des complexes avec les molécules organiques, par exemple : Zn $(OH_2$,x naphtalène.

Enfin ces structures feuilletées peuvent donner des solutions solides par intercalation d'autres feuillets structuraux : parmi les argiles ce sont les "argiles composites".

x kaolinite, y illite
x montmorillonite, y illite
x chlorite, y vermicullite, etc...

dans lesquelles x et y sont en proportions quelconques, les feuillets de l'une et l'autre espèce alternant dans un ordre quelconque. Il est même possible de faire la synthèse de certains de ces minéraux et de transformer par exemple une montmorillonite en chlorite en intercalant entre les feuillets de montmorillonite des feuillets du type brucite $[Mg(OH)_2]$.

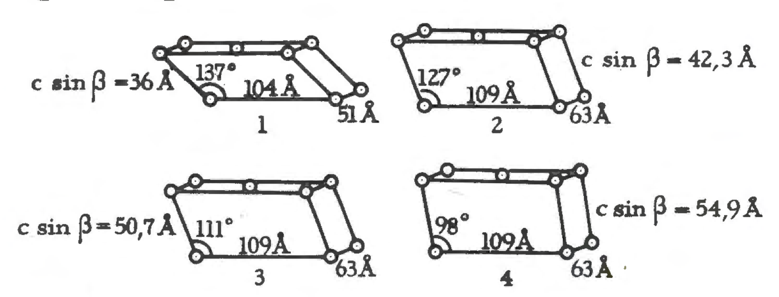


Fig. 78. - Maille de la métahémoglobine de cheval à différents états d'hydratation :
1°) lentement desséché
2°) intermédiaire
3°) maille normale
4°) traitée au sulfate d'ammonium dilué.

Une propriété analogue se retrouve entre autres dans les oxyhalogénures de bismuth : les feuillets [Bi O], alternent plus ou moins régulièrement avec des feuillets d'halogène :

Ainsi sont les composés :

$$-[Bi_2O_2]-[Cl]-[Bi_2O_2]-[Cl]-$$
$$-[Bi_2O_2]-[Cl-Cl]-[Bi_2O_2]-[Cl-Cl]-$$
$$-[Ba_{1-x}O]-[Bi_{1+x}Ba_{1-x}O_2]-[I-I]-[Bi_{1+x}Ba_{1-x}O_2]-$$

Parmi les composés organiques, on trouvera quelque ressemblance entre la façon dont s'hydratent les argiles et la façon discontinue

dont s'hydrate la métahémoglobine de cheval. A l'état sec, la maille de grande dimension de la métahémoglobine est, monoclinique (fig. 78):

a = 104 Å b = 51 Å c = 49 Å β = 137° C sin β = 36 Å

Le cristal s'hydrate facilement, mais dans les solutions salées seulement, la maille gonfle et atteint les dimensions :

a = 109 Å b = 63 Å c = 55 Å $\beta \doteq$ 98° C sin β = 54 Å

Ce gonflement (augmentation de c sin β) s'interprète comme une intercalation de couches d'eau et d'ions entre les feuillets d'hémoglobine.

3 - SOLUTIONS SOLIDES DE SOUSTRACTION ET COMPOSÉS A STRUCTURE DÉFICITAIRE

1°) L'exemple typique est donné par les pyrrhotines (FeS hexagonal) naturelles et artificielles. Il est très rare que ces pyrrhotines aient exactement la composition équiatomique donnée par leur formule théorique. La composition varie entre Fe_9S_{11} et Fe S (troïlite) et peut être jusqu'à $Fe_{12}S_{11}$.

Les solutions solides Fe_9S_{11} ont été particulièrement étudiées : elles ont la structure hexagonale de la troilite (du même type que le nickeline, voir livre I). Lorsque la composition tend vers Fe_9S_{11}, la maille de la troilite se contracte faiblement, cependant la densité diminue. On ne peut par conséquent pas supposer qu'il s'agit d'une solution solide d'addition $Fe_9S_9 + 2\,S$, mais il faut penser à une solution solide de soustraction $Fe_{11}S_{11} - 2\,Fe$: tous les sites du fer ne sont pas occupés ; à la limite, 2 sites sur 11 restent vacants.

Il semble d'ailleurs que ces vides n'apparaissent pas au hasard. En effet on a pu déterminer une "surstructure" (voir p. 140), de symétrie monoclinique, qui montre peut être que les sites vacants sont répartis dans un certain ordre : il semblerait qu'il existe un composé cristallin, correspondant à une surstructure, qui répondrait à la formule Fe_7S_8 : c'est un exemple de composé à structure déficitaire.

La structure de Fe S est plus proche de celle d'un alliage que celle d'un composé ionique (voir livre I). Cependant si nous considérons l'équilibre électrostatique des ions, un tel déficit est rendu possible par un changement de valence de l'ion fer :

$$\underset{(Fe\,S)}{Fe^{++}S^{--}} \longrightarrow \underset{(Fe_7S_8)}{Fe_{10}^{++}Fe_4^{+++}S_{16}} \longrightarrow \underset{(Fe_9S_{11})}{Fe_{10}^{++}Fe_8^{+++}S_{22}^{--}}$$

Dans une solution ionique, il ne peut y avoir de soustraction d'ion sans une compensation électrostatique.

2°) Un cas semblable est présenté par <u>Fe O</u> (wustite) dont la composition varie entre $Fe_9 O_{10}$ et Fe O(fig.80).

D'ailleurs les oxydes, d'une façon générale, présentent souvent ce type de solution solide et sont déficitaires soit en métal, soit en oxygène. Par exemple $Ti O_2$ (rutile) et $Pb O_2$ (plattnerite), qui ont la même structure (voir livre I), varient entre la composition donnée par la formule type et la composition $Ti_{10} O_{19}$ et $Pb_{10} O_{19}$ sans changement de structure, lorsqu'on les chauffe en atmosphère réductrice : il s'agirait d'un déficit en oxygène.

3°) Un troisième exemple est celui des solutions solides que l'on obtient par fusion du spinelle $Al_2 O_4 Mg$ (cubique) avec le corindon $Al_2 O_3$ (rhomboédrique), les solutions solides peuvent contenir jusqu'à 33 % $Al_2 O_3$ sans changer de structure (type spinelle : voir livre I).

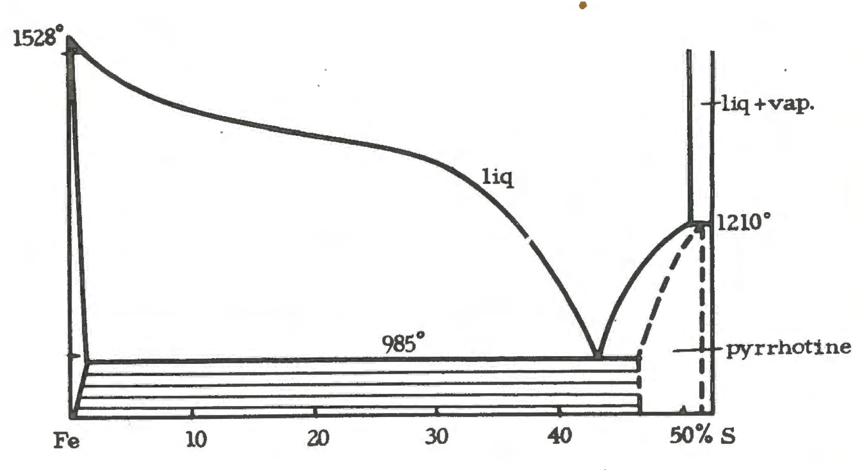


Fig. 79. - Diagramme thermique Fe S (partiel).

Le squelette formé par les ions oxygènes n'étant pas modifié, il faut, pour que l'équilibre électrostatique soit conservé, que 3 Mg^{++} soient remplacés par 2 Al^{+++}. La solution solide est donc de la forme $Al_{6+2x} Mg_{3-3x} O_{12}$ et est saturée vers $Al_{6,4} Mg_{2,4} O_{12}$ en laissant par conséquent 1 site de cation vacant pour 60 oxygènes présents : par rapport au spinelle c'est une structure déficitaire.

Il semble d'ailleurs que, dans d'autres conditions de préparation, on puisse aller plus loin : par calcination de l'alun d'ammoniaque, on prépare une alumine cubique (γ - $Al_2 O_3$) qui présente la même maille que le spinelle : en fait cette alumine possède une structure spinelle déficitaire. On peut la considérer comme le terme ultime de la série précédente ($x \longrightarrow 1$) $Al_8 O_{12}$. Par rapport au spinelle il y a 1 site de cation vacant pour 12 oxygènes présents.

Le sesquioxyde de fer, normalement sous forme d'oligiste $Fe_2 O_3$ (rhomboédrique comme le corindon), peut aussi être préparé sous forme cubique : c'est le $\gamma Fe_2 O_3$ (ferrimagnétique), isomorphe du γ - $Al_2 O_3$.

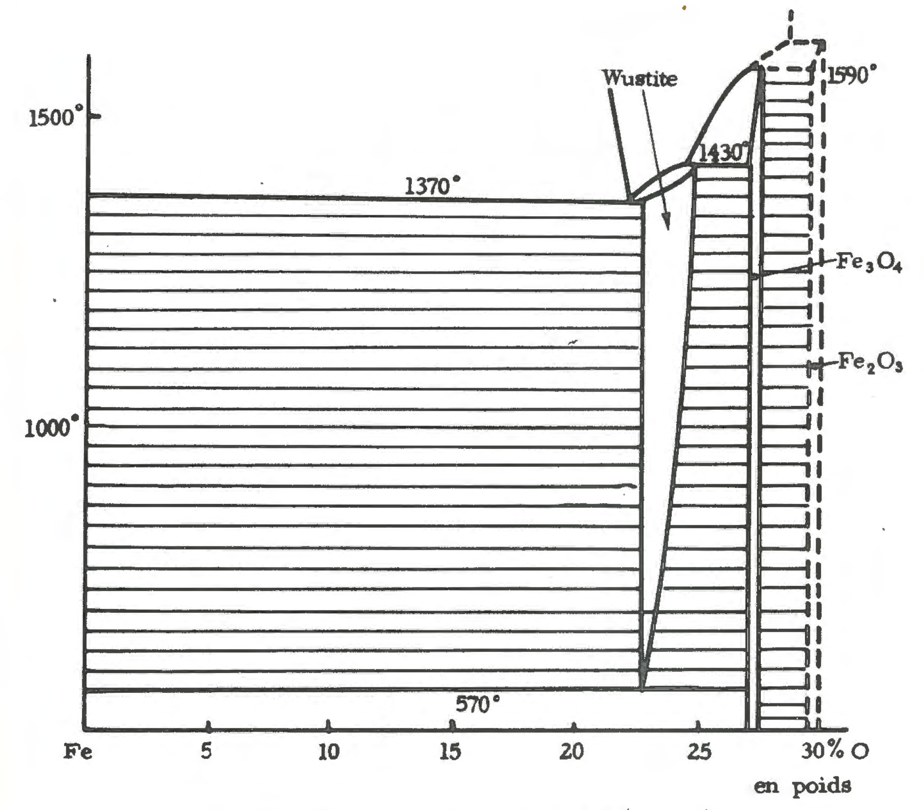


Fig. 80. - Diagramme thermique Fe O (partiel).

Nombreux sont les composés cristallins déficitaires, surtout parmi les oxydes et les sulfures.

Par exemple, la série isomorphe skuttérudite (Co As_3) - smaltine Co As_2) s'explique par un déficit en arsenic et les solutions intermé - diaires doivent s'écrire : Co As_{3-x}.

CHAPITRE VII

VIEILLISSEMENT DES SOLUTIONS SOLIDES TRANSFORMATIONS ORDRE-DÉSORDRE PRÉCIPITATIONS SOLIDES

Les alliages métalliques vieillissent : leurs qualités mécaniques et physiques se modifient avec l'âge : la dureté et la conductibilité électrique sont parmi les propriétés les plus sensibles à ce vieillissement.

Ces changements, lents à la température ordinaire, mais rapides, si l'on maintient l'alliage à <u>une température de recuit</u> convenable, sont dus à des transformations internes. Ces transformations sont de deux sortes (1) :

1°) Les transformations ordre-désordre qui se traduisent par l'apparition d'une nouvelle phase, sans changement important de la composition.

2°) Les précipitations solides qui se traduisent par l'apparition d'une nouvelle phase de composition différente.

A - TRANSFORMATION ORDRE-DÉSORDRE

1 - MISE EN ÉVIDENCE

La composition de la solution solide ne change pas ou change peu. A ce titre, c'est une <u>transformation polymorphique</u> ; la transformation ordre-désordre se rattache aux <u>transitions de second ordre</u> ; en effet :

a) Elle est <u>réversible</u>, dans la mesure où l'évolution de la température est suffisamment lente (il faut plusieurs heures, plusieurs jours ou davantage pour que la transformation s'achève).

---

(1) Les métaux travaillés à froid présentent un autre type de transformation : la <u>recristallisation</u>: les cristaux peu déformés se régularisent simplement et reprennent leur nature primitive, les cristaux très déformés sont remplacés entièrement par des cristaux sans tension qui apparaissent et croissent à leur dépens.

b) La courbe de la chaleur spécifique, en fonction de la température, montre une anomalie λ caractéristique (voir p. 70) (fig. 81).

Macroscopiquement, les propriétés physiques et mécaniques sont modifiées La dureté de la forme stable à basse température est, en général, plus grande que celle de la forme stable à haute température.

Le module d'élasticité croit dans le même sens.

La conductivité croit : cette mesure d'une technique facile, est particulièrement sensible et permet de déterminer avec précision la température de transformation Tc.

Dans certains cas les propriétés magnétiques sont extrèmement sensibles à cette transformation : ainsi l'alliage Ni Mn est paramagnétique au-dessus de la température critique Tc, et ferromagnétique en dessous.

Mais l'étude la plus précieuse est celle qui est faite par la diffraction des rayons X. En effet, la phase qui apparait à froid, est caractérisée par un diagramme de poudre (Debye-Scherrer) différent de celui que donne la phase stable à chaud. Cependant les dimensions de la maille ne sont pas modifiées, ou très peu modifiées. Mais :

a) ou bien la symétrie est moindre : on passe par exemple d'une holoédrie à une hémiédrie, et, plus souvent, d'un système de symétrie à un autre : ainsi une solution cubique devient quadratique pseudocubique (cas de Au Cu, voir p. 138), dans ce dernier cas les anneaux se dédoublent ;

b) ou bien le mode de réseau, se simplifie : par exemple, à haute température, la solution solide est c.f.c. (F cubique), à basse température, elle est cube simple (P cubique), dans ce cas des anneaux interdits par le mode c.f.c. (100, 110, etc...), apparaissent (cas de Cu_3 Au, voir p. 138) ;

c) ou bien l'espèce stable à basse température présente une grande maille, multiple simple de la maille de l'espèce stable à haute température : des anneaux intercalaires apparaissent sur les diagrammes. En effet, si d_{pqr} devient deux fois plus grand, sin θ devient deux fois plus petit : cas de Fe_3 Al (p. 140).

On dit encore qu'il apparait une surstructure.

2 - DÉFINITIONS ET EXEMPLE

Les solutions solides stables à haute température (par exemple au moment où elles cristallisent) sont dites "désordonnées".

Cela veut dire, non pas que la structure est désordonnée, mais que la substitution d'un atome à l'autre se fait au hasard, en des sites quelconques de cette structure. Au point de vue statistique, la proba-

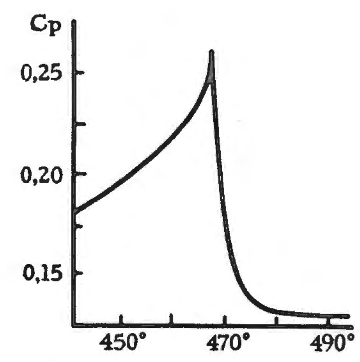


Fig. 81. - Variation de la chaleur spécifique du laiton β.

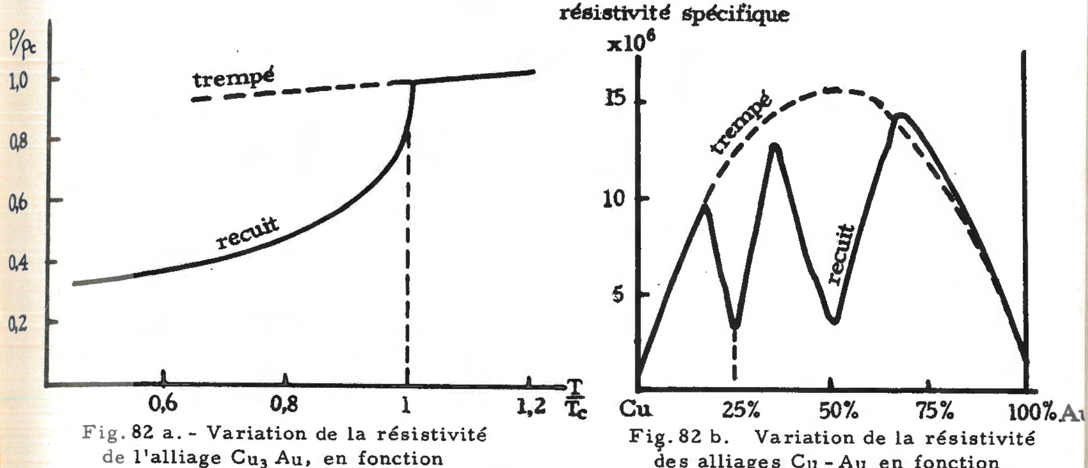


Fig. 82 a. - Variation de la résistivité de l'alliage Cu_3 Au, en fonction de la température.

Fig. 82 b. Variation de la résistivité des alliages Cu - Au en fonction de la composition.

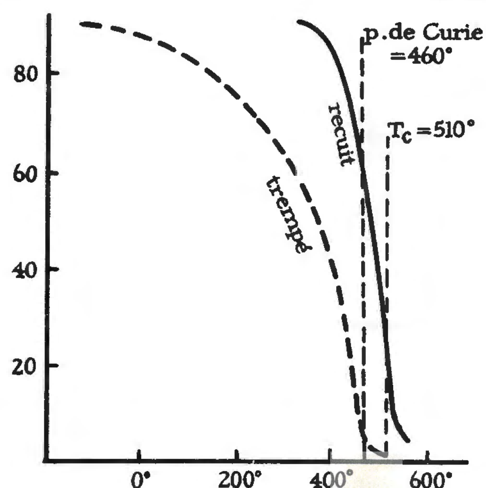


Fig. 83. - Variation du moment magnétique spécifique (saturation) en fonction de la température, pour l'alliage Ni_3 Mn.

bilité de rencontrer un atome B à la place d'un atome A est alors la même pour tous les sites.

Les solutions solides stables à basse température, sont dites ordonnées : les sites atomiques ne sont plus équivalents. Certains sont occupés par des atomes B (probabilité 1 pour B, 0 pour A), d'autres sont occupés par des atomes A (probabilité 0 pour B, 1 pour A).

Les atomes A et B forment alors, une structure, qui correspond à un composé cristallin.

EXEMPLE : Cu Zn équiatomique (diagramme thermique, voir fig. 65)

solution désordonnée (Tc = 470°)	probabilité	0,5 pour Cu 0,5 pour Zn	sur tous les sites du réseau c.c.
solution ordonnée	probabilité	1 pour Zn 0 pour Cu	sur les sommets des cubes
	probabilité	0 pour Zn 1 pour Cu	sur les centres des cubes

Le réseau c.c. à haute température est devenu cube simple à basse température (fig. 84 a).

EXEMPLE : Au Cu_3 (diagramme thermique, voir fig. 51)

solution désordonnée (Tc = 400°)	probabilité	0,25 pour Au 0,75 pour Cu	sur tous les sites du réseau c.f.c.
solution ordonnée	probabilité	1 pour Au 0 pour Cu	sur les sommets des cubes
	probabilité	0 pour Au 1 pour Cu	sur les centres des faces

Le réseau c.f.c. à haute température est devenu cube simple à basse température (fig. 84 b).

EXEMPLE : Au Cu équiatomique (voir fig. 51)

solution désordonnée (Tc = 425°)	probabilité	0,5 pour Cu 0,5 pour Au	sur tous les sites du réseau c.f.c.
solution ordonnée	probabilité	1 pour Au 0 pour Cu	sur les sites des plans A
	probabilité	0 pour Au 1 pour Cu	sur les sites des plans B

Le réseau cubique à haute température n'a plus qu'un seul axe quaternaire : il est devenu quadratique à basse température (c/a = 0,925) (fig. 84 c).

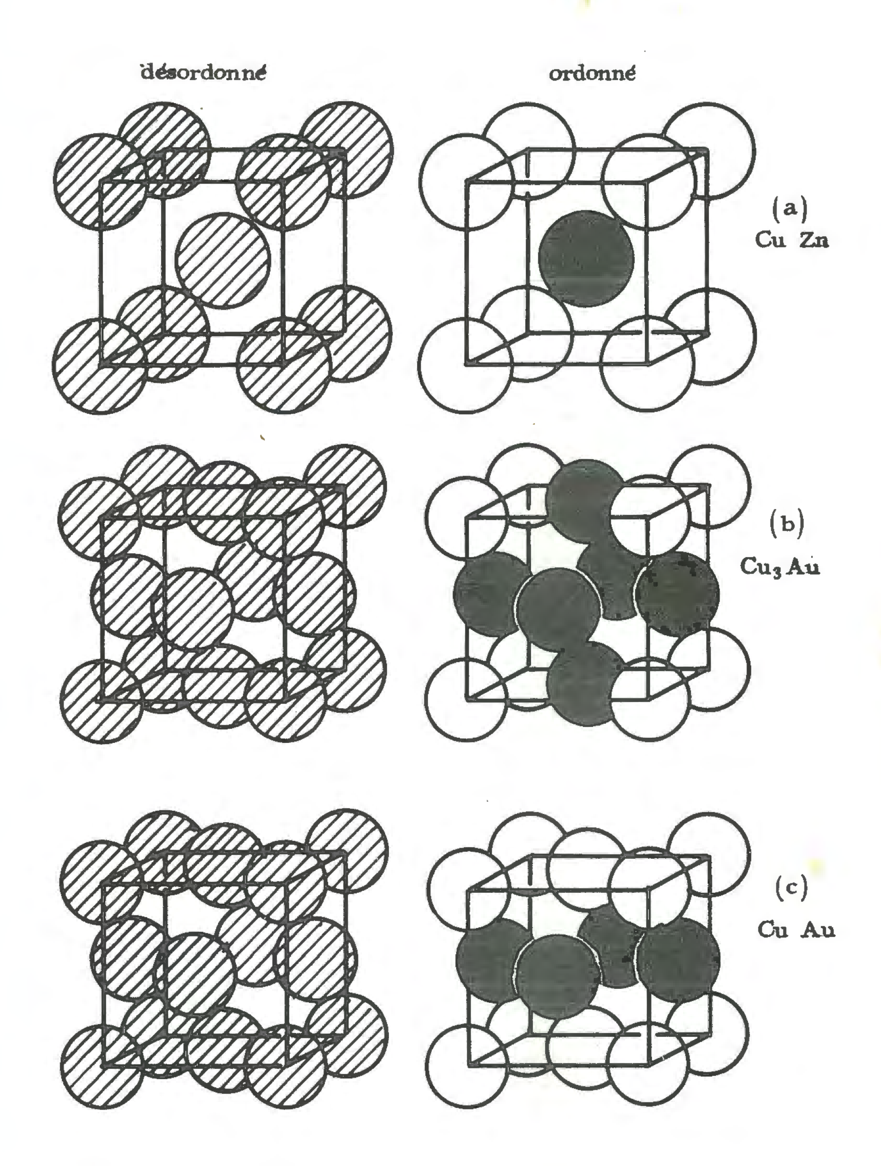


Fig. 84. - Exemples de structures ordonnées.

EXEMPLE : $AlFe_3$

solution désordonnée (T_c = 555°)	probabilité	0,75 pour Fe 0,25 pour Al	sur tous les sites du réseau c.c.
solution ordonnée	probabilité	0 pour Fe 1 pour Al	sur les positions A B C D
	probabilité	1 pour Fe 0 pour Al	sur toutes les autres positions du réseau

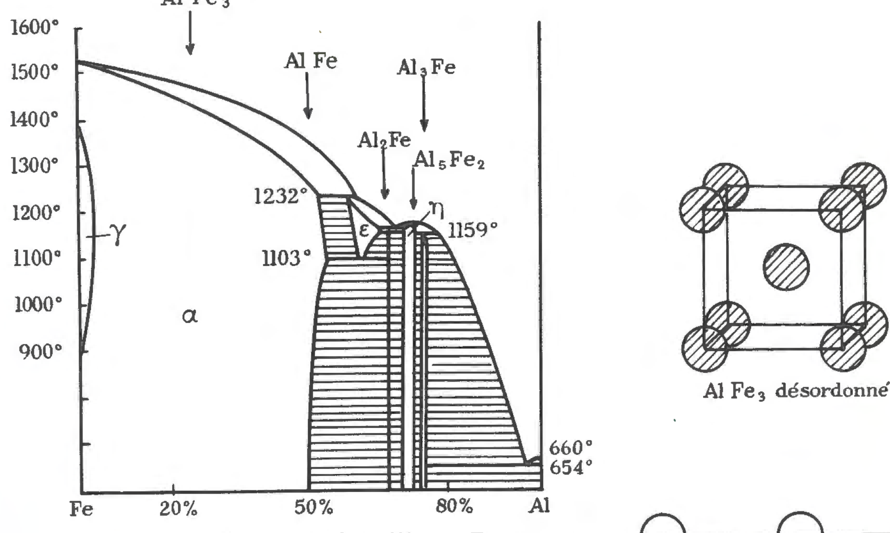


diagramme thermique des alliages Fe-Al

Al Fe_3 désordonné

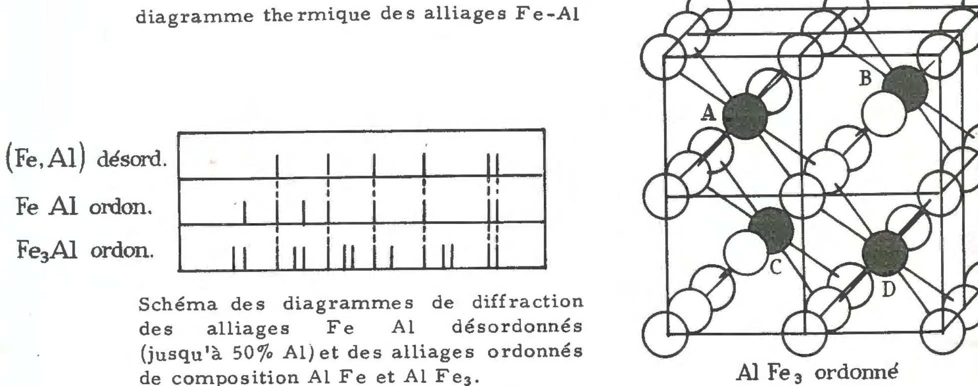
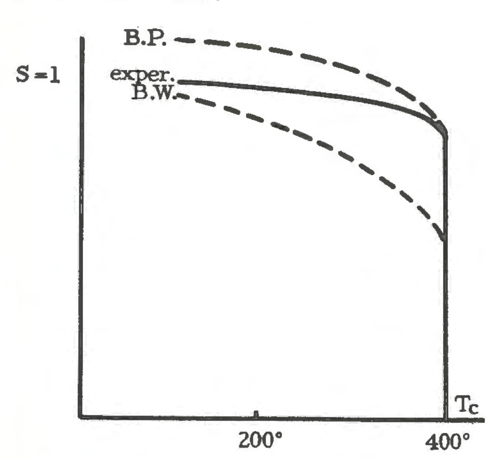


Schéma des diagrammes de diffraction des alliages Fe Al désordonnés (jusqu'à 50% Al) et des alliages ordonnés de composition Al Fe et Al Fe_3.



Al Fe_3 ordonné

Fig. 85. - Solutions solides Al-Fe.

La solution ordonnée a une maille c.f.c. de période 2 a, deux fois plus grande que la maille c. c. de la solution désordonnée (surstructure de multiplicité 8).

3 - DEGRÉ D'ORDRE

Les rayons X permettent de doser la quantité de solution ordonnée qui est apparue. Considérons une structure partiellement ordonnée comme si elle était due à la superposition (1) de S structure ordonnée et de (1-S) structure désordonnée.

S est le degré d'ordre de la solution solide : il varie de 0 (quand la structure est parfaitement désordonnée) à 1 (quand la structure est parfaitement ordonnée).

S sera évalué en comparant l'amplitude d'un anneau uniquement dû à l'ordre (anneau p' q' r') avec l'amplitude d'un anneau déjà existant dans la structure désordonnée (anneau p q r). En posant :

$$\text{amplitude } (p'q'r') = F(p'q'r')_{obs.} = k\,S\,F_{ord}(p'q'r')_{calc.}$$

$$\text{amplitude } (pqr) = F(pqr)_{obs.} = k\,S\,F_{ord}(pqr)_{calc.} + k\,(1-S)\,F_{des.}(pqr)_{calc.}$$

où k est le coefficient de proportionnalité entre l'échelle des mesures ($F_{obs.}$) et l'échelle des calculs ($F_{calc.}$), on trouve :

$$S = \frac{F(p'q'r')_{obs}\,F_{des.}(pqr)_{calc.}}{F(pqr)_{obs.}\,F_{ord.}(p'q'r')_{calc.} + F(p'q'r')_{obs}\left[F_{des.}(pqr)_{calc.} - F_{ord.}(pqr)_{calc.}\right]}$$

Pour appliquer cette formule, il faut pouvoir calculer $F_{ord.}(pqr)_{calc.}$ et $F_{ord}(p'q'r')_{calc.}$ et donc supposer connue la structure ordonnée finale.

S = 1, B.P., exper., B.W., Tc, 200°, 400°

Fig. 86. - Variation du degré d'ordre en fonction de la température. pour l'alliage AuCu_3 recuit
B.W. calculé par Bragg et Williams
B.P. calculé par Bethe et Peierls

a) Variation du degré d'ordre avec la température

A chaque température correspond un degré d'ordre déterminé. Le degré d'ordre est nul au-dessus de la température critique ($T > T_c$).

(1) La superposition et non la juxtaposition : dans cette hypothèse les contributions de s structure ordonnée et (1 - s) structure désordonnée à l'amplitude d'un anneau, s'ajoutent algébriquement (voir livre III).

Il croit très rapidement dès que la température descend au-dessous de Tc, mais n'atteint la valeur 1 qu'asymptotiquement aux basses températures. Bragg et Williams, Bethe et Peierls, Fournet et Guinier, d'autres encore, ont tenté d'expliquer l'allure de cette variation : on voit que la transformation ordre-désordre s'apparente à une réaction d'équilibre, la constante d'équilibre variant avec la température (1).

b) Variation de la température critique avec la composition de la solution solide

Les exemples que nous avons cités concernent les cas particuliers où la solution solide a exactement la concentration du composé ordonné qui prend naissance. Si nous nous écartons de cette composition la température critique de mise en ordre est normalement plus faible. La courbe Tc en fonction de c passe par un maximum pour la composition qui correspond à la structure ordonnée typique.

C'est ce qui permet, à défaut d'analyse aux rayons X, en se guidant seulement sur les mesures de conductibilité électrique, de pouvoir préciser la formule du composé cristallin auquel se rapporte une solution solide intermédiaire (2).

REMARQUE : Nous avons décrit la transformation ordre-désordre dans le cas des solutions solides de substitution. Mais il est possible de les rencontrer dans les solutions solides par addition, et par soustraction.

Ainsi d'après Bertaut, dans les pyrrothines Fe_7 S_8, les sites vacants ne sont pas répartis au hasard, mais dans un certain ordre qui fait apparaitre une <u>surstructure</u> (voir p. 131).

4 - ORDRE AUX GRANDES DISTANCES - ORDRE AUX PETITES DISTANCES

Avant même que les nouveaux anneaux de la phase ordonnée apparaissent sur le diagramme de Debye-Scherrer de l'échantillon, les modifications apparaissent dans le "fond continu". Celui-ci présente des maximas diffus, des halos, un peu analogues à ceux que donnerait un liquide. On interprète ces halos de la manière suivante : dans une solution solide parfaitement ordonnée, les premiers voisins d'un atome A au nombre de N (N = 8 pour Cu Zn ordonné) sont des atomes B. Dans la solution solide parfaitement désordonnée, les

(1) Cette relation du degré de transformation avec la température rappelle celle des transformations martensitiques (voir p. 84).

(2) Il est regrettable que cela n'ait pas été fait pour toutes les solutions solides intermédiaires : l'attribution d'une formule-type, pour un berthollide, est souvent arbitraire.

premiers voisins sont des atomes (A, B) avec une égale probabilité. On définit le rapport :

$$q = \frac{\text{nombre de B}}{N}$$

q = 1 pour la solution solide parfaitement ordonnée q = 0,5 pour la solide désordonnée.

Tous les cas intermédiaires se présentent au cours de la transformation : on définit le <u>degré d'ordre à courte distance</u> par :

$$\sigma = 2\,q - 1$$

σ varie donc de 0 à 1.

La transformation ordre-désordre se prépare, avant même l'apparition, à la température Tc, de l'ordre à longue distance, par un certain degré d'ordre à courte distance.

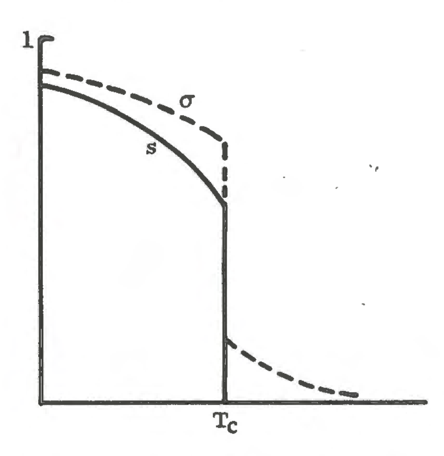


Fig. 87. - Variations de σ (ordre à petite distance) et de s (ordre à grande distance) en fonction de la température (schéma théorique).

B - PRÉCIPITATIONS SOLIDES

1 - DÉFINITION ET MISE EN ÉVIDENCE

Lorsque la courbe d'une solution solide, se présente, sur le diagramme thermique, avec une pente positive, il arrive que la solution stable à haute température, devienne instable par rapport à un autre composé, qui "précipitera" lentement à l'intérieur même de la solution solide.

<u>Cas de la solution solide (Al, Ag)α</u> (fig. 88).

Le point P figuratif, descend le long de la verticale lorsque la température diminue. A la température T, le solide est en équilibre

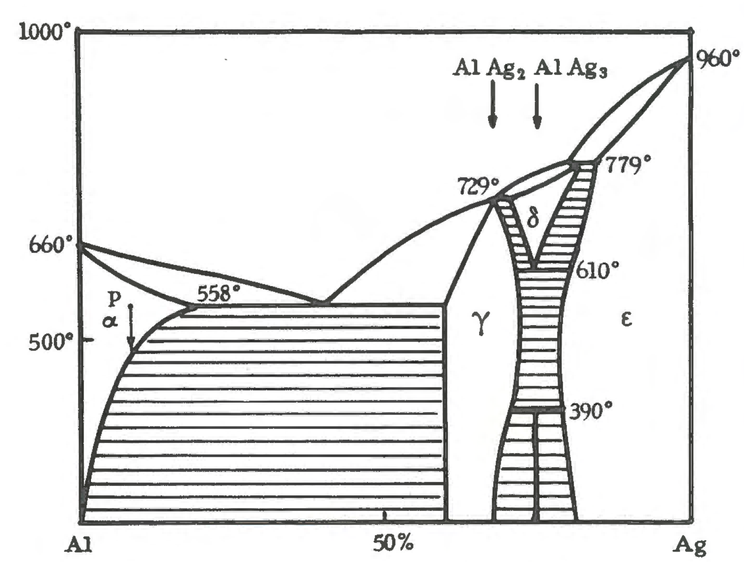
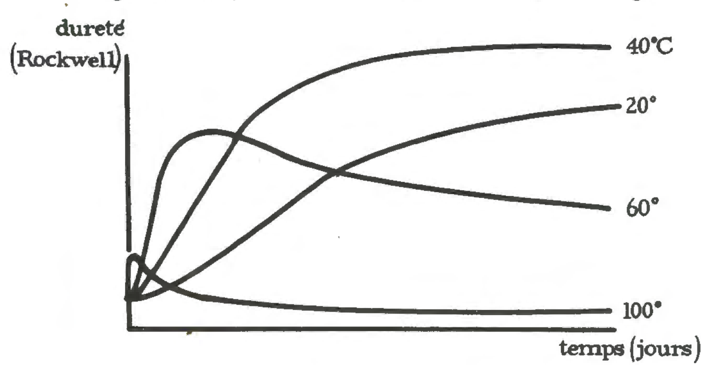
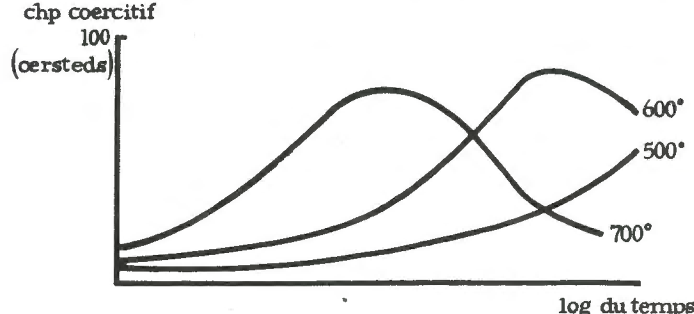


Fig. 88. - Diagramme thermique des alliages Al-Ag.



Variation de la dureté pour diverses températures de vieillissement



Variation du champ coercitif pour diverses températures de vieillissement (alliage Cu Ni Co).

Fig. 89. - Variations de la dureté et des propriétés magnétiques au cours du vieillissement.

avec la solution solide γ (Berthollide Al Ag_2), plus riche en argent. Celle-ci précipite et la solution solide primitive (matrice) s'enrichit en Al : le point P évolue sur la courbe de saturation pendant que la solution solide élimine peu à peu l'argent qu'elle contient sous forme de précipité Al Ag_2.

Ce phénomène, extrêmement fréquent pour la plupart des alliages s'accompagne d'une variation des propriétés physiques et mécaniques: l'alliage vieillit. Le vieillissement est lent à température ordinaire, mais devient très rapide par séjour prolongé à une température (recuit) suffisamment élevée.

La dureté et la conductibilité électrique sont les propriétés qui sont le plus nettement marquées par le vieillissement : toutes deux s'accroissent, mais après un certain temps, passent par un maximum puis décroissent pour rejoindre asymptotiquement une nouvelle valeur.

Il semble que le passage par un maximum soit dû à l'existence des tensions mécaniques locales qui perturbent le réseau de la matrice au moment où les germes de précipitation se forment dans sa masse.

Ces phénomènes perturbent également les propriétés magnétiques pendant le vieillissement : la température de Curie des alliages ferromagnétiques s'accroit notablement. Le champ coercitif croit, passe par un maximum, puis décroit.

Les phénomènes de précipitations solides, sont d'une étude difficile et relèvent d'un mécanisme compliqué. On peut en étudier ses deux manifestations successives :

1°) L'apparition des germes (ou nucléus) de précipité au sein de la matrice.

2°) La croissance des grains de précipité à partir de ces germes.

2 - GERMINATION (nucléation)

a) Grosseur critique de germe

La solution solide α à la concentration C_0 est instable : elle doit se décomposer en solution solide α de composition C_α et solution solide β, de composition C_β. Cela nécessite l'apparition de germes β, au sein de la matrice α, et par conséquent la création d'interfaces de surface S. (fig. 90).

Supposons que les germes soient formés de n atomes. La transformation de n atomes du réseau α en n atomes du réseau β met en jeu une variation négative $(F'_0 - F_0)$ n de l'énergie libre du réseau, une énergie de surface γS positive. En supposant le germe sphérique, S est proportionnelle à $n^{2/3}$. L'énergie de surface est donc de la forme : $k\gamma\ n^{2/3}$ (fig. 91).

L'énergie totale mise en jeu varie avec le nombre n d'atomes qui constitue le germe : elle est d'abord positive tant que $n < n_c$ puis négative lorsque $n > n_c$.

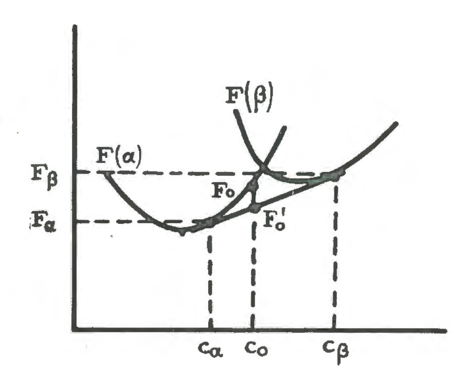


Fig. 90. - Décomposition de la solution solide c_o en deux solutions solides c_α et c_β.

n_c représente la grosseur critique de germe. Les germes sub-critiques ($n < n_c$) possédant une énergie libre plus grande que celle de la matrice α sont instables : ils n'ont aucune chance de subsister

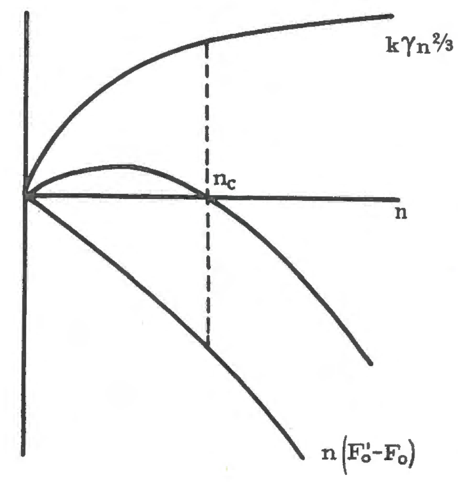


Fig. 91. - Somme de la variation superficielle $k\gamma\ n^{2/3}$ et de l'énergie libre d'un germe, en fonction du n d'atomes compris dans ce germe.

longtemps. Les germes supercritiques ($n > n_c$) sont stables, ils ont une certaine probabilité de subsister et de croitre. Pour qu'un germe puisse déclancher la précipitation, il faut qu'il dépasse la taille critique : $n_c = (\frac{k\gamma}{F_o - F_\alpha})^3$.

La grosseur critique varie avec la sursaturation ($c_o - c_\alpha$) : lorsque la sursaturation croit, le point o se déplace vers la droite sur la courbe α, ($F_o - F'_o$) augmente et par conséquent n_c décroit rapidement comme $(F_o - F'_o)^{-3}$.

La grosseur critique varie avec la température : lorsque la température croit, γ diminue (voir p. 46), mais comme ($F'_o - F_o$) diminue aussi, n_c augmente.

La figure 92 représente schématiquement la variation de n en fonction et de la sursaturation et de la température (les pointillés marquent les courbes d'égale grosseur critique de germe).

Ces variations de la grosseur critique de germe expliquent sans doute le phénomène de la rétrocession de la précipitation solide : quand on a recuit la solution solide à une température T_1 et qu'on la porte ensuite à une température T_2 ($T_2 > T_1$), la quantité de précipité diminue, en effet, tous les grains dont la dimension est inférieure à la nouvelle valeur de n_c ($n_{c_2} > n_{c_1}$) se dissolvent.

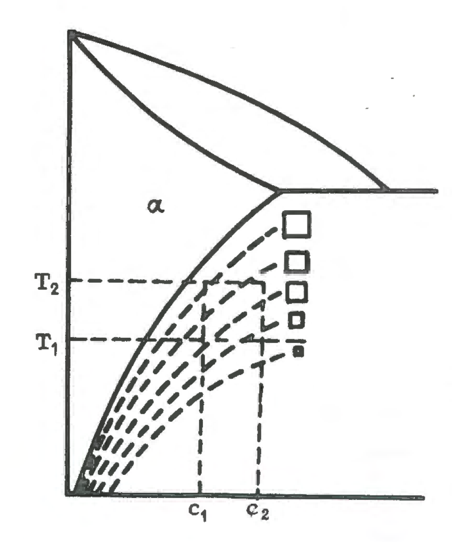


Fig. 92. - Variation de la grosseur critique de germe en fonction de la sursaturation.

b) Mécanisme de la nucléation

Le mécanisme de la nucléation a fait l'objet de plusieurs hypothèses.

1°) D'après Dehlinger (1939) le stade initial serait la formation, dans la matrice α d'"amas" de ségrégation dont la concentration est proche de C_β, mais qui n'ont pas encore abandonné la structure α,

Lorsque la concentration et le volume d'un amas est suffisante, il adopte la nouvelle structure β : le germe est né.

Le mécanisme de la segrégation est livré entièrement au hasard et serait dû aux fluctuations naturelles de concentration dans le sein de α : une concentration c_o n'est constante que si on la mesure macroscopiquement, dans un volume comprenant plusieurs milliards de milliards d'atomes. Mais si on découpe le cristal en éléments de volume de quelques milliers d'atomes, la concentration dans chaque élément de volume n'est constante ni dans le temps ni dans l'espace : elle "fluctue" autour de la moyenne c_o.

2°) Pour Turnbull (1948) le germe, dès l'origine et quelle que soit sa grandeur, a déjà la structure β. Les fluctuations ne contribuent qu'à arracher ou ajouter des atomes à ce germe.

Il semble, d'après l'observation de phénomènes aux rayons X (voir livre III), que la première hypothèse soit plus probable.

Des publications de divers chercheurs (Dehlinger, Fink, Borélius, Smoluchowski, etc...) les idées suivantes semblent se dégager :

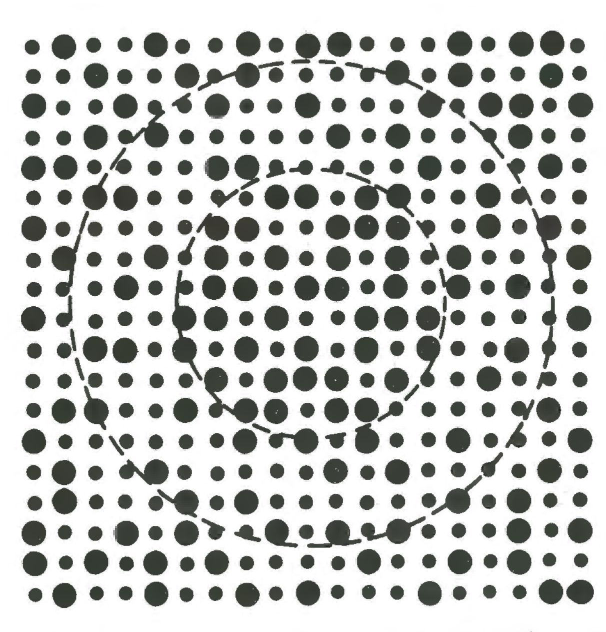


Fig. 93. - Un amas en formation et son "auréole" (schéma).

1. La formation d'un amas nécessite une énergie positive (fournie aux molécules qui forment l'amas, par les chocs des vibrations thermiques).

a) Considérons sur le diagramme de l'énergie libre, ramenée à un atome (F/n), l'état initial 0 sursaturé (concentration c_o, énergie F_o) de la solution solide (fig. 94).

Pour former un amas, il faut que les atomes diffusent vers l'amas, contre le gradient local de concentration : Si N_B atomes de B entrent dans l'amas pour créer la concentration c_p ($c_p > c_o$), il faut qu'ils disparaissent dans une auréole plus ou moins étendue autour de l'amas : la concentration diminue dans l'auréole ($c_N < c_o$) (fig. 93).

Indépendamment du fait très probable que le volume de l'amas est plus petit que celui de l'auréole et que, par conséquent, $(c_p - c_o) > (c_o - c_N)$, la forme même de la courbe α (caractérisée par une courbure : $\frac{\partial^2 F}{\partial c^2}$ positive) entraine la conséquence : $(F_p - F_o) > (F_o - F_N)$.

L'énergie totale, par atome, mise en jeu, pour la constitution de l'amas est donc positive : c'est une énergie d'activation :

$$\Delta F = (F_p - F_o) - (F_o - F_N) > 0$$

La probabilité pour qu'un atome quelconque puisse prendre part à la constitution de cet amas peut donc être mise sous la forme :

$$p_1 = e^{\frac{-\Delta F}{kT}}$$

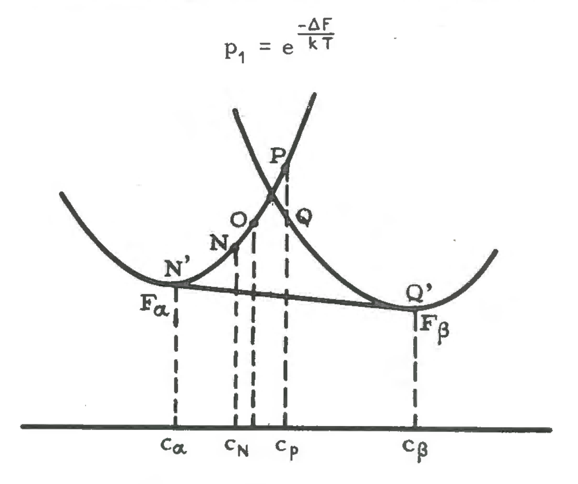


Fig. 94. - Variation de l'énergie libre pendant la formation d'un germe.

b) Une deuxième condition est imposée à cet atome : pris parmi les atomes B activés contenus dans les N' positions à l'intérieur de volume (amas + auréole) : $n'/N' = c_o\, p_a$. Il doit se retrouver parmi les n atomes contenus dans les N positions de l'amas : $n/N = c_p$. C'est un problème de statistique analogue au problème suivant : Si on lance n' boules dans N' cases, quelle est la probabilité pour que l'on en retrouve n dans une suite de N cases ($N < N'$). Soit P_2 cette probabilité.

c) La probabilité de formation d'un amas de N atomes à la concentration c_p est donc une probabilité composée :

$$p_a = p_2\, p_1 = p_2\, e^{\frac{-\Delta F}{kT}}$$

Cette formule ne tient pas compte du mécanisme de la diffusion, qui règle la vitesse de transfert des atomes et retarde la mise en place des atomes B. Pour en tenir compte il faut introduire un facteur proportionnel au coefficient de diffusion $D = k\, e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}$ où ε est l'énergie d'activation de la diffusion (voir p. 34). D'où :

$$p_a = p_2\, e^{-\frac{\Delta F+\varepsilon}{kT}}$$

Cette probabilité dépend du degré de sursaturation $(c_o - c_\alpha)$. En effet, plus forte est la sursaturation, plus c_o est près de c_p et plus $(F_p - F_o)$ est faible : donc ΔF diminue et p_a augmente.

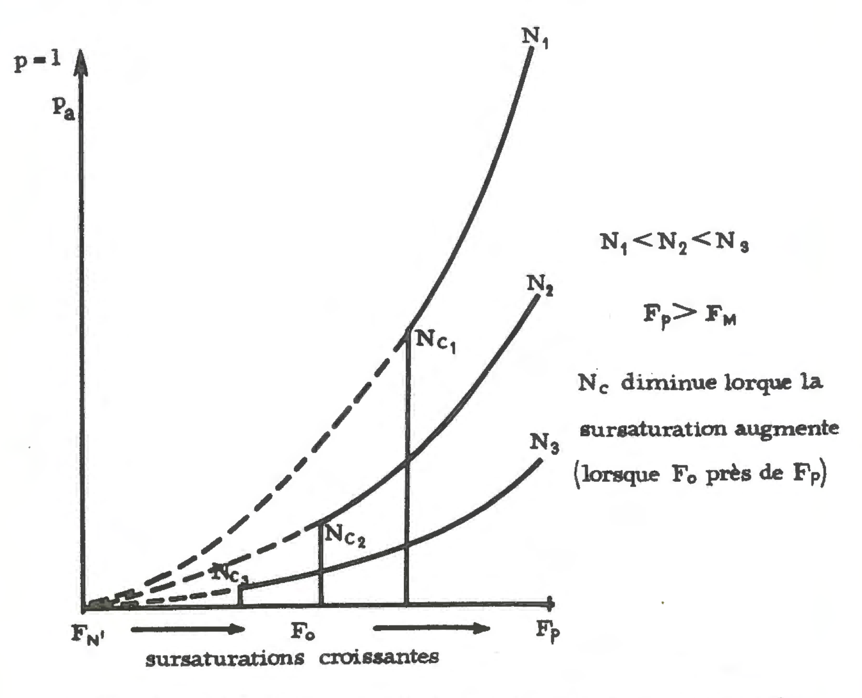


Fig. 95. - Variation de la probabilité p_a en fonction de la sursaturation pour diverses grosseurs de grains (schéma).

Cette probabilité dépend aussi de la grosseur de l'amas c'est-à-dire de N. Supposons N proportionnel à N' ; même dans ces conditions la distribution dans N cases à la suite est d'autant plus voisine de c_o que N est grand et, par conséquent, plus N est grand, plus la probabilité p_2 d'atteindre la concentration c_p devient faible.

Il faut donc retenir <u>que la probabilité de formation d'un amas de taille donnée croit avec la sursaturation</u>, mais que la formation d'un petit amas est beaucoup plus probable que celle d'un gros (fig. 95).

2. - Lorsqu'il a atteint une concentration c_p suffisante <u>l'amas se transforme en germe</u> : sa structure qui était restée du type α, devient du type β. Le point figuratif passe de P en Q, sur le diagramme, avec production d'une énergie $F_q - F_p < 0$. Mais en même temps apparait une interface (1), donc il y a absorption d'une énergie.

Si $(F_q - F_p) + \gamma S$ est négative, la transformation est spontanée : le germe est stable : c'est ce qui a lieu pour les amas supercritiques $(N > N_c)$. Si $(F_q - F_p) + \gamma S$ est positif, la transformation est peu probable et le germe est instable : c'est ce qui produit pour les germes subcritiques $(N < N_c)$.

Si le germe est stable, il se complètera par diffusion d'atomes B, de façon à réaliser la concentration c_β (point Q'). La concentration dans la matrice tendra de même vers c_α (point N').

3. - <u>La stabilité des germes supercritiques</u> n'est que relative: ils peuvent à leur tour être détruits par l'agitation thermique. L'évolution suivra un processus inverse marqué par le chemin Q'R

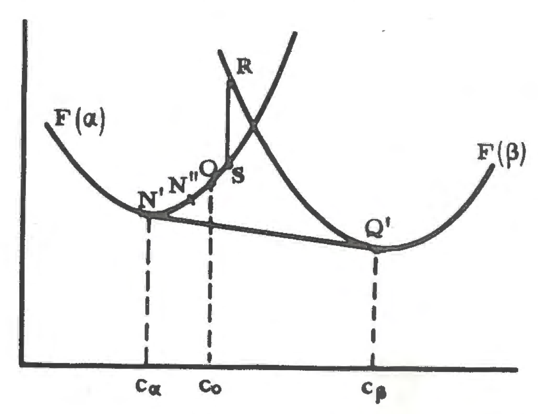


Fig. 96. - Variation de l'énergie libre pendant la destruction d'un germe.

S O. Si la concentration dans le germe B diminue de c_β à c_R, celle de l'auréole croit de c_α à $c_{N''}$. L'énergie mise en jeu par atome est :

$$\Delta F' = (F_R - F_{Q'}) + (F_{N''} - F_{N'}) > 0$$

La probabilité de destruction de ce germe est de la forme :

$$p' = p'_2\, e^{-\frac{\Delta F' - \varepsilon'}{kT}}$$

(1) Ceci est très schématique : en fait, les tensions superficielles n'apparaissent pas brusquement au moment de la cristallisation de B, mais apparaissent progressivement.

p'_2 est le terme de probabilité de redistribution des atomes B, ε' l'énergie d'activation de la diffusion (qui comporte la diffusion à travers l'interface séparant β de α).

A cet état R le germe se détruit, sa structure β devient structure α : l'énergie (F_S - F_R) est négative, et se double de la libération de l'énergie superficielle - γ S. Cette transformation est spontanée. Elle s'achève par diffusion des atomes B jusqu'à ce que la concentration reprenne sa valeur initiale (point 0).

La probabilité de destruction d'un germe est bien plus élevée pour un petit germe que pour un gros (variation de p'_2 en fonction de N).

4. - En définitive, la probabilité pour qu'un germe subsiste, est, pour les germes supercritiques :

$$\pi = p_a (1 - p')$$

Mais il est probable que, dans la plupart des cas p' est très faible (parce que Δ F' est très grand) et qu'on peut la négliger. C'est ce que Becker a fait en proposant la formule (1940).

$$\pi = C\ e^{-\frac{\Delta F + \varepsilon}{kT}} \quad \text{(formule de Becker)}$$

qui semble conforme à l'expérience.

c) Observations de la nucléation dans les solutions solides

Les germes ne peuvent être observés au microscope à cause de leur extrême petitesse. Mais les rayons X permettent de déterminer les différentes phases de leur formation grâce à la diffusion de ces rayons par les petites particules : Guinier, par l'examen de la diffusion centrale dans la technique de Bragg (rayonnement monochromatique) ; Preston par l'étude de la diffusion dans la technique de Laüe, (rayonnement polychromatique) sont arrivés indépendamment l'un de l'autre (1938) à des conclusions comparables :

La solution solide Al Ag, choisie par Guinier et par Preston pour cette étude, est particulièrement démonstrative : la solution α est cube faces centrées comme l'aluminium ; à 400° elle est saturée à 40 % d'argent, à 20°, elle est saturée à 2 % : elle précipite une solution solide γ qui est hexagonale (assemblage h.c.) et qui correspond au composé métallique $Al\ Ag_2$. D'autre part l'argent est particulièrement discernable parce que son facteur de diffusion est, pour les rayons X, beaucoup plus fort que celui de l'aluminium (fig. 88).

Le phénomène débute par une diffusion des atomes Ag vers des centres et il se constitue ainsi des amas, concentrés en Ag, par ségrégation. Ces amas ont encore la structure c.f.c. de la matrice. Leur forme est aplatie suivant les plans (111) du cube ; et allongée suivant $[\bar{1}10]$, leurs dimensions varient suivant la température de recuit à laquelle il ont été soumis : 100 Å x 20 Å + 10 Å en une heure à 105°. Ces amas, différenciés seulement par leur richesse en atomes lourds (Ag), sont appelés amas de Guinier-Preston. A la longue et si la température de recuit n'est pas trop élevée (1), les amas se transforment. La structure devient hexagonale. Il semble encore que ce n'est pas la structure γ, mais une structure γ' intermédiaire, qui apparait.

Ces amas s'épaississent et s'étendent en plaquettes : 100 Å x 100 Å x 50 Å, à ce stade ils ont la structure γ.

Ces phénomènes ont été étudiés également dans les alliages Mg Al (dural), Mg_2 Al Si, Cu Al, Cu Be, Cu Ni CO, etc... Ils présentent en gros les mêmes caractères, avec ou sans formation de structures intermédiaires.

D'une façon générale, nous retiendrons :

1°) que la précipitation proprement dite est préparée par la formation d'amas, mais que la transformation d'un amas en précipité suit souvent un processus assez compliqué.

2°) que les germes sont orientés par la matrice et se développent fréquemment sous forme de plaquettes. Cette forme particulière mobilise les énergies interfaciales les plus faibles : les plans qui se développent sont ceux qui sont les plus "cohérents" avec ceux de la matrice et qui nécessitent une plus faible "accomodation" entre les réseaux de la matrice et du précipité (voir fig. 28).

3 - CROISSANCE DES GERMES, FIGURES DE WIEDMANNSTÄTTEN

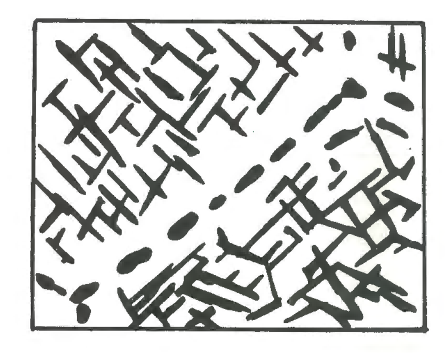


Fig. 97. - Figures de Wiedmannstätten (et précipité de joint de grains).

Par la suite, les germes croissent et donnent des précipités visibles au microscope. Ces précipités sont orientés par la matrice et se développent surtout suivant les plans de faible tension interfaciale

(1) Au-dessus de 200°, il semble que la transformation s'arrête à ce stade.

(de faible accomodation) (fig.28) cela explique l'aspect particulier des précipités formés en phase solide, au sein d'une solution solide : ce sont les figures de Wiedmannstätten (1).

Ces formations ramifiées mais monocristallines peuvent être rapprochées des dendrites (voir p. 186).

Un aspect analogue est observé dans certains silicates, en particulier dans les feldspaths. Les pétrographes leur donnent le nom de perthites (2) et microperthites : il y a des microperthites d'oligoclase dans l'orthose, de microcline dans l'oligoclase. Ces microperthites sont dues à l'instabilité à basse température des solutions solides (limitées) des feldspaths sodocalciques dans les feldspaths potassiques ou inversement (fig. 66).

Réactions entectoïdes

Lorsqu'une solution solide, stable à haute température, se décompose à basse température en deux produits, l'un plus riche,

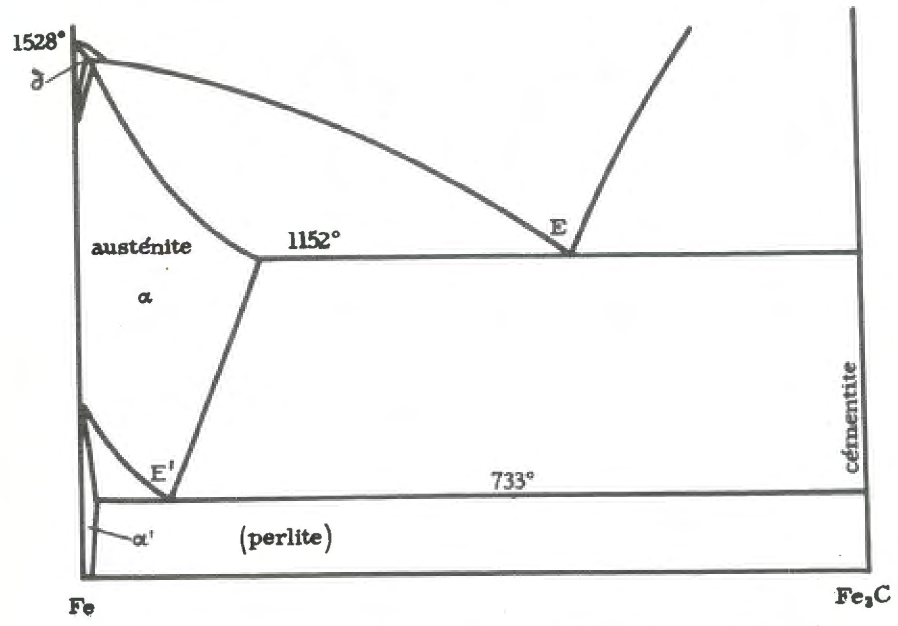


Fig.98.- Décomposition de l'austénite en perlite (diagr. thermique).

l'autre plus pauvre en élément B, on observe souvent un "eutectoïde". La formation de perlite dans les aciers est un exemple classique de ces précipitations eutectoides.

(1) Observées pour la première fois par W. en 1808 dans un météorite.

(2) L'aspect des perthites et des pegmatites peut être facilement confondu.

La perlite se forme dans l'austénite, par recuit. C'est un mélange de ferrite (Fer α très pauvre en carbone) et de cémentite Fe_3C : la perlite a un aspect particulier dû à l'alternance régulière des lamelles de ferrite et de cémentite. L'épaisseur des lamelles dépend de la température de recuit : à basse température, elles sont plus serrées ; il semble naturel de lier cette épaisseur à la vitesse de diffusion du carbone.



Fig.99.- Aspect caractéristique de la perlite (eutectoïde).

Ces formations graphiques peuvent être rapprochées des pegmatites et micropegmatites observés dans les silicates, des roches, quartz dans orthose, pyroxène dans feldspaths.

CHAPITRE VIII

LA CRISTALLISATION

INTRODUCTION

L'apparition d'une phase solide au milieu d'une phase fluide est un phénomène très mal connu.

Au début de ce siècle l'étude fondamentale de Von Tammann et de ses élèves, a conduit à considérer deux données expérimentales :

1°) L'apparition des germes : Tammann définit le pouvoir germinatif par le nombre de petits cristaux qui apparaissent en un temps donné dans un volume donné à une température donnée (c'est-à-dire dans un état de sursaturation donné). Ces petits cristaux sont comptés au microscope.

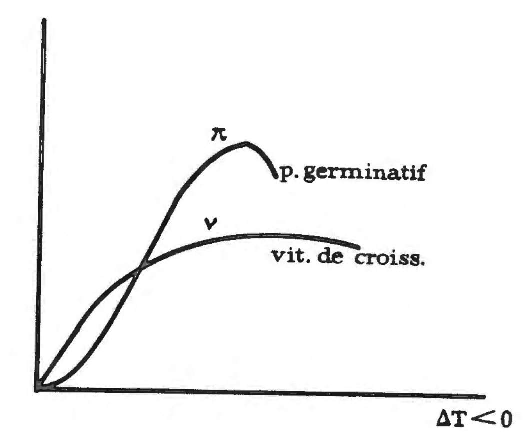


Fig. 100. - Type de courbes de V. Tamann.

2°) La croissance de ces germes en gros cristaux : Tammann définit la vitesse de croissance, c'est-à-dire la vitesse d'allongement

d'une aiguille cristalline (par exemple) à une température donnée (c'est-à-dire dans un état de sursaturation donné).

Il a montré que, pour une même espèce cristalline, dans des conditions bien déterminées, il n'y avait aucune liaison entre ces deux phénomènes. Les deux facteurs varient indépendamment l'un de l'autre en fonction de la sursaturation.

Dans les expériences de Tammann la sursaturation est mesurée dans un bain de fusion, par la température ΔT (négative) de sous refroidissement. Ces courbes passent par un maximum puis diminuent. Cette diminution est sans doute l'effet de la baisse de température qui ralentit toute "réaction". Cependant elle semble être marquée aussi dans les cristallisations observées en solution, à température constante, lorsque c'est la sursaturation seule qui augmente ; peut-être est-ce alors un effet dû à la viscosité.

Les unes et les autres mesures sont difficilement reproductibles, les vitesses de ces deux phénomènes étant très sensibles à la moindre trace d'impureté, et aussi à la température à laquelle le fluide a été préchauffé.

Les questions d'ordre pratique que l'on se pose au sujet de la cristallisation sont nombreuses, par exemple :

1°) Comment guider une cristallisation soit en vue d'obtenir un précipité dispersé, soit en vue d'obtenir de gros cristaux.

2°) Quelles sont les raisons de la <u>sursaturation</u> (vapeur et solution sursaturées, liquides en surfusion) et comment y remédier.

3°) Comment expliquer la variabilité des formes polyédriques obtenues par cristallisation ménagée, et comment conduire l'expérience pour produire une forme déterminée.

4°) Comment expliquer les formes polyédriques, les cristaux sans faces (<u>dendrites</u>) et les cristaux creux (<u>squelettes</u>) que l'on obtient trop fréquemment.

A ces questions on ne sait répondre que d'une façon partielle (1).

Des questions importantes, relatives à la germination, se posent au sujet de la <u>dispersion des précipités</u>.

1°) Le cas pratique le plus courant est celui de la formation d'un précipité par mélange des deux réactifs entièrement ionisés.

$$\underset{c_1}{AB} + \underset{c_2}{CD} \longrightarrow \underline{AD}\downarrow + BC$$

(1) Ce sont aujourd'hui des questions industrielles. Elles se rattachent toutes au problème de la fabrication de <u>gros cristaux</u> parfaits : germanium (pour transistors) - cristaux piézoélectriques - cristaux ferroélectriques - cristaux pour l'optique infra-rouge, ultraviolette, etc... (voir livre IV).

Soit S le produit de solubilité du précipité A D à la température T d'observation.

$$S = [A] \times [D] \quad (1)$$

<u>Le produit des concentrations des ions en équilibre avec le précipité est une constante</u> (à T constante).

On appellera sursaturation s, le nombre de molécules qui doivent précipiter : par exemple, si $c_1 = c_2$, la sursaturation est nulle si : $c_1 \leqslant \sqrt{S_T}$ (2).

Suivant les positions réciproques des courbes de Tammann en fonction de la sursaturation s, on peut avoir, en s_1, un précipité grossier (pouvoir germinatif très petit, vitesse de croissance forte), en s_2, un précipité finement dispersé (pouvoir germinatif élevé, vitesse de croissance faible). La précipitation colloïdale est la limite de la dispersion.

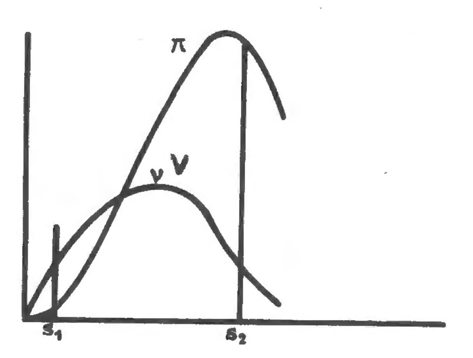


Fig. 101. - Conditions de précipitation fine (s_2) et grossière (s_1).

2°) Un cas particulier intervient pour les très fortes sursaturations ; dans ce cas on peut mettre en évidence la formation d'un précipité extrêmement fin pouvant jouer le rôle, s'il est soutenu (matière poreuse, gel), d'une <u>membrane hémiperméable</u>. Bien que la texture de ces membranes ne soit pas élucidée, il semble que les grains soient très fins et très régulièrement répartis, si serrés les uns contre les autres qu'ils sont soudés entre eux par la couche <u>d'eau liée</u> par adsorption à leur surface.

Une telle membrane (membrane de Pfeiffer) laisse passer l'eau, mais ne permet pas le passage des cations. Ceux-ci ne pouvant diffuser d'une solution dans l'autre, la précipitation est arrêtée.

(1) Les crochets veulent dire : concentration en A^+, concentration en D^+, comptées en équivalents.

(2) $s = \frac{(c_1 + c_2) - \sqrt{(c_1 - c_2)^2 + 4\,s}}{2}$, pour le type de réactions considéré.

L'exemple classique est celui de la précipitation du ferrocyanure de cuivre.

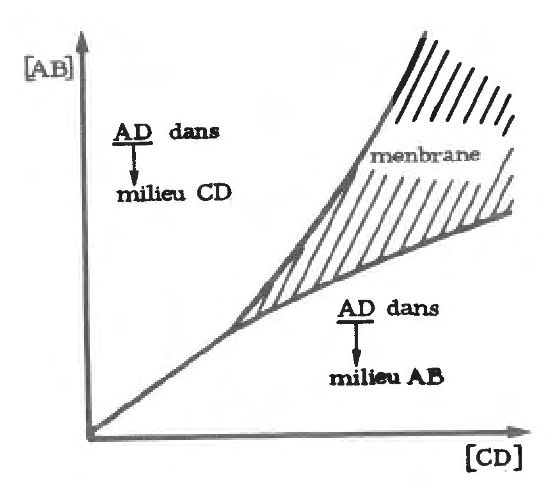


Fig. 102. - Conditions de formation d'une membrane hémiperméable.

3°) Un cas mystérieux est celui de la précipitation périodique (anneaux de Liesegang) que l'on observe dans beaucoup de réactions réalisées dans les milieux immobilisés (milieux poreux, gélatineux) en phase liquide ou gazeuse. Le cas le plus classique est la précipitation du chromate d'argent (par la réaction $NO_3Ag + CrO_4K_2$) en milieu colloidal (gélatine, gelose, silice gélatineuse, tubes capillaires etc...). La cause de ce phénomène curieux est mal élucidée et a été l'objet de nombreuses hypothèses.

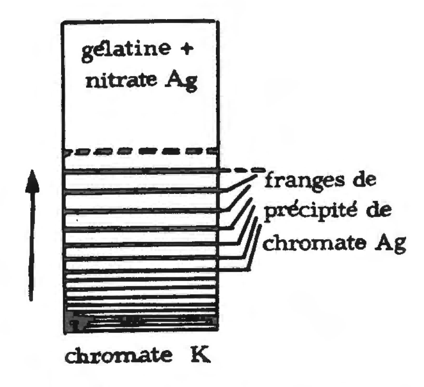


Fig. 103. - Franges de Liesegang.

Les précipitations périodiques sont fréquentes, dans la nature. Les plus beaux exemples sont présentés par les agates.

A - GERMINATION EN PHASE FLUIDE

Les expériences sur la germination en phase fluide sont difficiles à réaliser. En effet le stade primaire intéressant est celui où les germes sont encore invisibles au microscope. Lorsque Tammann compte les grains qui se sont formés en temps donné, il n'observe pas ce stade primaire, mais un stade lointain. Le nombre de grains observés n'a qu'une vague relation avec le pouvoir germinatif vrai : la plupart des germes se sont résorbés et les seuls qui se sont accrus, se sont en partie développés au dépens de nombreux germes moins favorisés : on sait en effet (voir p. 49) que les gros germes sont moins solubles que les petits et que ces derniers ne peuvent subsister en équilibre avec les premiers.

Les rayons X ne peuvent pas être employés en général parce qu'ils nécessitent des temps de pose de longues durées, au cours desquelles la germination, qui est un phénomène rapide, ne cesse pas d'évoluer.

Aussi les théories de la germination en phase fluide ne sont-elles, le plus souvent que des démarcations des théories de la germination en phase solide.

On compare volontiers la germination en solution ou en phase vapeur à la précipitation solide (voir p. 143) et la germination dans le bain de fusion à la germination d'une phase de polymorphisme. En particulier, on admet que la formule de Becker s'applique :

$$\pi = c \times e^{\frac{-\Delta F + \varepsilon}{kT}}$$

Nous ne discuterons pas cette théorie. Mais nous insisterons sur deux points importants concernant la germination.

a) l'existence d'un domaine de métastabilité des solutions, vapeurs bains de fusion sursaturés.

b) l'influence des impuretés.

1 - DOMAINE DE MÉTASTABILITÉ D'OSTWALD

Lorsqu'on opère sur des milieux rigoureusement propres, rigoureusement débarrassés de poussières (filtrés à travers du charbon actif), on peut conserver une solution (ou une vapeur) ou un bain de fusion sursaturés, pendant un temps indéfini, à condition que la sursaturation ne dépasse pas une sursaturation critique.

Tout se passe comme si le pouvoir germinatif était pratiquement nul au-dessous de cette sursaturation critique.

Ainsi des solutions d'alun, saturées à des températures croissantes (21°, 25°, 30°) puis scellées et placées dans un thermostat à 21° se conservent pendant un temps très variable, sans trace de cristallisation. Toutes celles dont la concentration est inférieure à 1,5 fois la saturation à la température du thermostat se conservent indéfiniment, les autres se conservent de moins en moins longtemps (Dehlinger).

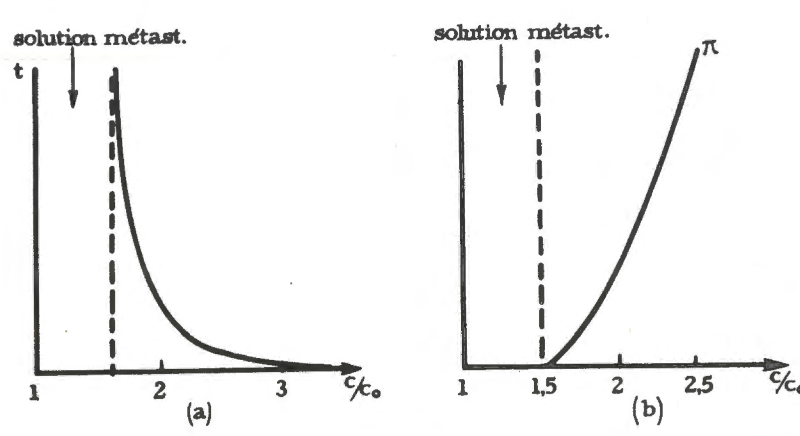


Fig. 104. - a) Variation du temps t de conservation d'une solution de sursaturation $\frac{c}{c_0}$ (d'après Dehlinger : alun NH_4)

b) courbe du pouvoir germinatif (d'après Van Hook et Bruno) sucrose.

Une autre expérience est frappante (Davies et Jones) : il s'agit de la précipitation de Ag Cl par la réaction :

$$NO_3Ag + KCl \longrightarrow \underset{\downarrow}{\underline{AgCl}} + NO_3K \qquad S_T\,(25°) = 1,82\ 10^{-10}$$

On prépare des solutions très diluées des réactifs et l'on suit la marche de la précipitation par des mesures précises de la conductibilité électrolytique. La chute de la conductibilité est une mesure de la quantité de précipité formé. On constate que les concentrations des réactifs peuvent dépasser celles qui correspondent à S_T sans que la précipitation soit amorcée. Ce n'est que lorsqu'elles atteignent la valeur $[Ag]\ [Cl] = 3.14\ 10^{-10}$ que l'on peut mesurer une vitesse de précipitation. (fig. 105).

On peut suivre le processus de la précipitation. La vitesse de précipitation est d'abord rapide puis décroit brusquement quand, par suite de la quantité Ag Cl précipité, le produit $[Ag] \times [Cl]$ descend au dessous de la valeur $3,14\ 10^{10}$.

La vitesse de précipitation est plus faible ensuite, parce qu'elle ne correspond qu'à la croissance des germes déjà existants et plus à l'apparition de nouveaux germes.

De même dans un bain de fusion d'un métal il n'est pas rare d'observer un domaine de métastabilité de l'ordre de 3° ou 4°C.

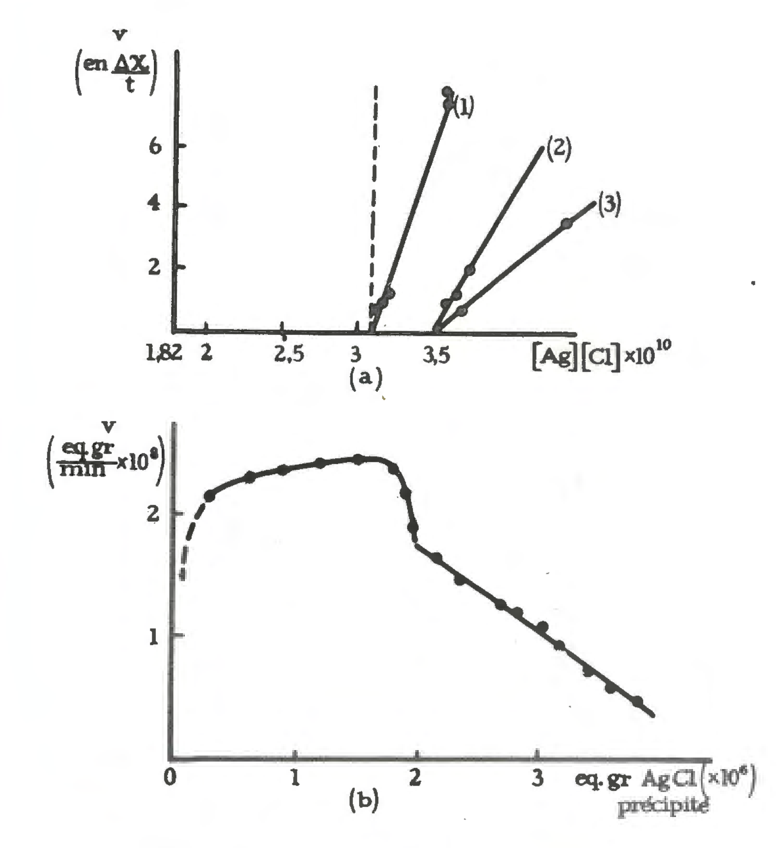


Fig. 105

a) Vitesse de précipitation (mesurée par la variation de conductibilité $\Delta\chi$) en fonction du produit de concentrations $[Ag]\ [Cl]$, à 25°

(1) $[Ag] = [Cl]$ condition équiéquivalente de mélange,

(2) $[Ag] = 2\ [Cl]$ (d'après Davies et Jones)

(3) $[Cl] = 2\ [Ag]$

b) Variation de la vitesse de précipitation en fonction de la quantité $\underset{\downarrow}{\underline{AgCl}}$ précipitée (d'après Davies et Jones).

Toutes ces expériences montrent que l'on ne doit pas déterminer la saturation (s = 0) par l'apparition de cristaux ; ceux-ci apparaissent toujours pour une sursaturation $s_c > 0$. <u>La sursaturation nulle est définie par la vitesse de croissance</u> d'un cristal plongé dans le fluide : elle correspond à V = 0 (le cristal ne change pas de poids). S'il grossit (V > 0) c'est que s > 0 (sursaturation), s'il diminue (V < 0), c'est que s < 0 (sous-saturation).

Ces remarques ont une grande importance pratique. Lorsqu'on établit un diagramme thermique, les températures de cristallisation doivent toujours être déterminées en présence de petits cristaux de l'espèce qui doit apparaitre (on dit qu'on introduit des germes). En l'absence de germe, la température déterminée sera trop basse et d'ailleurs peu reproductible.

Miers a montré les erreurs qui peuvent intervenir dans la détermination d'un diagramme thermique. On suit la variation de concentration d'une solution liquide en mesurant, à chaque température, l'indice de réfraction (une table numérique permet de relier cet indice et la température à la concentration).

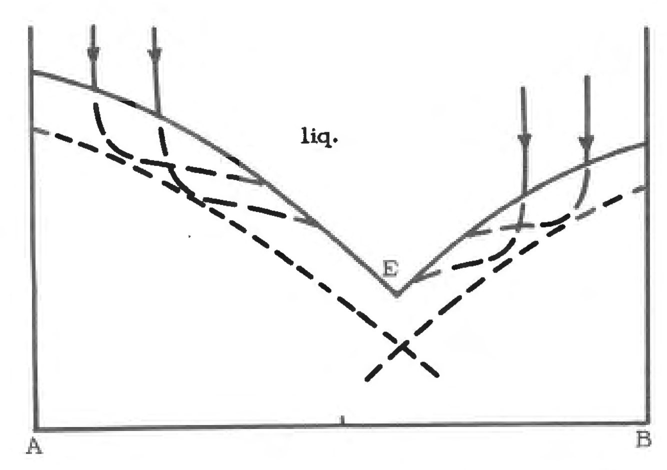


Fig. 106. - Diagramme thermique de 2 corps miscibles.
Traits pleins : liquidus vrai , en présence de germes,
Flèches : évolution d'un point figuratif, en l'absence de germe,
Tirets : liquidus approximatif , en l'absence de germe.

Le trajet suivi par le point figuratif est différent lorsqu'on observe en présence de germe et sans germe. Dans ce dernier cas le trajet décrit par le point figuratif pénètre au-dessous de la courbe de saturation réelle, puis s'infléchit pour la rejoindre plus loin. L'inflexion fait suite à l'apparition spontanée de germes.

Le domaine de métastabilité d'Ostwald est limité en haut, par la courbe en traits, en bas par la courbe approximative en pointillés.

Dans le domaine de métastabilité d'Ostwald, la vitesse de croissance est appréciable tandis que le pouvoir germinatif est nul : ce sont les conditions idéales dans lesquelles il faut se placer lorsque l'on veut faire croitre un cristal pour obtenir de gros cristaux industriels (phosphate acide, sel de seignette, quartz, etc...). En effet, il ne

risque pas d'apparaitre, dans ces conditions, de germes spontanés, ou de germes "induits", qui se colleraient au cristal, et, en croissant, se souderaient à lui (1).

EXPLICATION THEORIQUE

La théorie de la germination (voir p. 145) est en mesure d'expliquer l'existence de ce domaine de métastabilité.

Nous avons vu (p. 146) que le germe n'est stable que s'il se forme à partir d'un amas suffisamment gros. Cette grosseur critique, au dessous de laquelle le germe n'est pas stable, diminue rapidement quand la sursaturation augmente. Pour les faibles sursaturations, ne peuvent se développer que des germes de grande taille (relativement) dès leur apparition. La probabilité de formation d'un germe de grande taille est très faible. Ces deux causes (qui se multiplient) font que la probabilité de formation de germes stables est extrèmement faible (négligeable) pour les solutions faiblement sursaturées.

La fig. 95 résume schématiquement cette explication : chaque courbe en traits pleins représente le pouvoir germinatif pour un germe de grosseur donnée. Le pouvoir germinatif résulterait de la sommation de toutes ces courbes. On voit qu'il serait sensiblement nul pour les faibles sursaturations (F_0 au voisinage de $F_{N'}$).

2 - INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LA GERMINATION

Les impuretés agissent sélectivement sur la germination des cristaux. Lorsqu'une impureté agit, cela se traduit toujours par une diminution du pouvoir germinatif et un élargissement notoire du domaine de métastabilité d'Ostwald. (fig. 107).

Cet effet est sélectif : on appelle "agent peptisant" (par analogie avec la peptisation d'un hydrosol colloidal) toute impureté qui stabilise une solution sursaturée.

Ainsi la naphtalène pour le bétol, la pyrocatéchine pour la benzophénone ($C_6H_5COC_6H_5$), l'ion Zn^{++} pour l'oxalate d'ammonium, l'ion PO_3^- (métaphosphate) pour la calcite (2).

Il semble que la peptisation se produise lorsqu'il y a adsorption sélective, sinon réaction de l'impureté sur le cristal à former.

(1) L'induction est un phénomène souvent observé : quand on introduit un germe dans une solution trop sursaturée il est fréquent de voir apparaitre, par "contagion" d'autres germes dans le voisinage.

(2) C'est un procédé pour détartrer les eaux industrielles. Il suffit de quelques p.p.m. de métaphosphates pour éviter la précipitation du calcaire dans les conduites de chaudière.

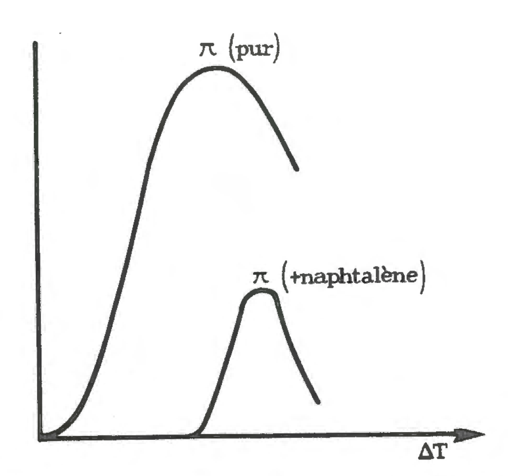


Fig. 107. - Pouvoir germinatif du bétol pur et du bétol en présence de naphtalène.

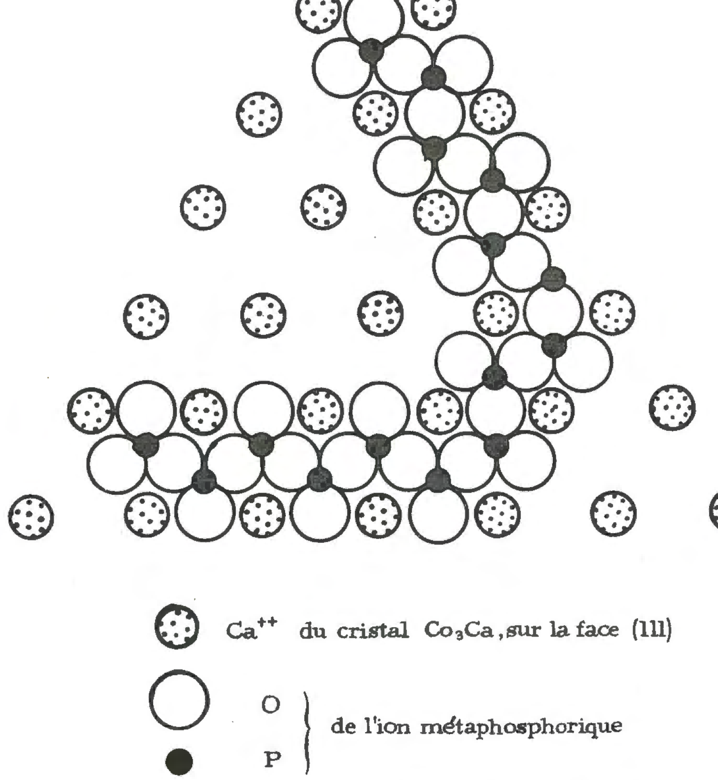


Fig. 108. - Schéma de l'adsorption de l'ion Po_3 sur la calcite (d'après Raistrick).

1°) On remarque en effet qu'un agent peptisant est souvent aussi un agent squelettisant : il provoque des anomalies de croissance du cristal, anomalies qui peuvent aboutir à la formation de dendrites, nous verrons que la squelettisation s'explique par l'adsorption sélective sur des faces cristallines.

2°) L'action peptisante est réciproque : ainsi la benzophénone pour pyrocatéchine, la pyrocatéchine pour la benzophénone.

3°) L'action de l'ion Zn^{++} sur les solutions sursaturées d'oxalate d'ammonium s'explique peut être par la formation d'oxalate de zinc insoluble (1).

De même il est connu que pyrocatéchine et benzophénone donnent bien lieu à une "combinaison moléculaire".

4°) L'ion PO_3^- est en réalité un polymétaphosphate en chaines plus ou moins longues (analogue à l'ion métasilicate). La période de cette chaine est de 5 Ångstroms environ et correspond à la distance Ca - Ca : 4,96 Å sur les faces (111) de la calcite : l'adsorption de l'ion sur la calcite en est sans doute facilitée. (fig. 108).

5°) Les matières colorantes qui sont des molécules particulièrement actives, jouent le rôle d'agents peptisants sélectifs. Ainsi le bleu de méthylène pour le nitrate de plomb.

B - CROISSANCE DES CRISTAUX ET FORMES CRISTALLINES

INTRODUCTION

Le germe, en croissant, devient un cristal de dimensions visibles. Mais il est difficile d'obtenir un cristal de forme et d'homogénéité parfaites. Nous distinguerons :

a) Les cristaux de forme parfaite : dont toutes les faces sont planes (réfléchissent la lumière comme un miroir), et où toutes les faces homologues (dérivant l'une de l'autre par les éléments de symétrie du cristal) sont à peu près identiquement développées.

b) Les cristaux imparfaits : dont il existe une grande variété. Leurs faces ne sont pas planes, mais striées, ou bien en escaliers ou encore hérissées de pointements. Certains, dont les faces ne sont pas du tout développées, qui ont cru uniquement par leurs sommets et

(1) Dans l'amas, $[C_2O_4]$ est considérablement plus grand que dans la solution, le produit $[C_2O_4]$ $[Zn]$ prend une valeur supérieure qui peut provoquer sinon la précipitation de C_2O_4Zn du moins sa "molécularisation".

leurs arêtes, sont appelés dendrites ou squelettes cristallins. Parallèlement, l'homogénéité de ces cristaux laisse à désirer : ce sont des cristaux contenant des vacuoles microscopiques (cristaux intérieurement "givrés"), ou bien des vacuoles énormes qui remplissent tout ou presque tout le cristal (cristaux creux).

Les premiers se forment dans des conditions bien particulières, mais l'une des conditions essentielles est que la croissance soit lente et régulière : à ce titre l'idéal est de se placer dans les conditions qui correspondent au domaine de métastabilité d'Ostwald (vitesse de croissance faible, pouvoir germinatif nul). Mais cette condition nécessaire est loin d'être suffisante.

Les seconds sont malheureusement ceux que l'on obtient toujours si l'on ne se place pas dans des conditions très strictes de cristallisation. Nous nous occuperons d'abord de la croissance des cristaux parfaits.

1 - CROISSANCE DES CRISTAUX PARFAITS

Le mécanisme de cette croissance n'est pas connu et de nombreuses théories ont été publiées à son sujet. La fabrication de cristaux parfaits est encore livrée à des procédés empiriques : pour chaque espèce cristalline il faut rechercher les conditions les meilleures et très souvent l'impureté qui, sans entrer dans la composition du cristal, rend le cristal homogène et sa forme parfaite (1).

a) Vitesses de croissance normales

On doit à Wulfe d'avoir défini, pour chaque face, la vitesse de croissance normale à cette face. Cette mesure doit remplacer celle beaucoup moins précise de vitesse de croissance, telle qu'elle a été définie par Von Tammann (voir p. 157).

Chaque face est caractérisée par une vitesse de croissance normale V (pqr), c'est la mesure de l'avancement de la face dans l'unité de temps. On représente V (pqr) par un vecteur normal à la face (pqr).

Un premier théorème, évident, est le suivant :

Une face cristalline est une face dont la vitesse de croissance est faible. Tout plan cristallin, dont la vitesse de croissance est élevée,

(1) La nécessité de fabriquer des gros cristaux parfaits industriels (cristaux piézoélectriques, ferroélectriques, semi-conducteurs) nous a appris beaucoup de choses à ce sujet.

ne peut pas subsister en tant que face pendant la croissance et disparait avant que la forme finale soit achevée. La figure ci-contre est suffisamment claire pour servir de démonstration.

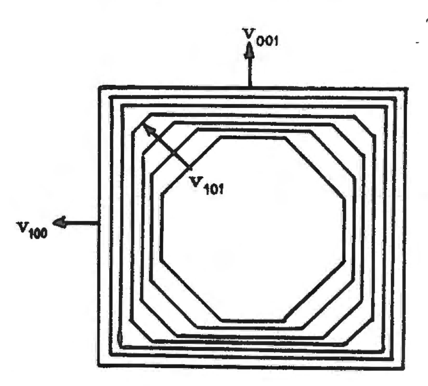


Fig. 109. - Stades successifs de la croissance d'un cristal
Flèches : Vecteurs vitesses normales de croissance.

Si V_1 et V_2 sont les vitesses normales de deux faces jointives 1 et 2, la vitesse d'extension de la surface 1 et la vitesse d'extension de la surface 2, mesurée perpendiculairement à l'arête commune, sont dans le rapport $\frac{v_2}{v_1} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)\frac{\text{tg}\ \theta_1}{\text{tg}\ \theta_2}$, θ_1 θ_2 sont les angles représentés sur la figure et déterminés par les conditions :

$$\alpha = \theta_1 + \theta_2 + \frac{\pi}{2}$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

(α et l'angle dièdre).

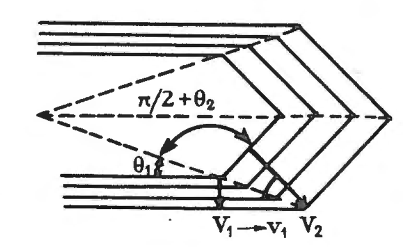


Fig. 110. - Rapports de la vitesse v de déplacement d'une arête (extension de face) et des vitesses de déplacement des plans (vitesses normales).

Il est donc possible de connaitre le rapport des deux vitesses normales V_1/V_2 soit par mesure directe, soit en le calculant à partir du rapport des vitesses d'extension v_1/v_2.

Le résultat de ces mesures montre d'ailleurs que le plus souvent ce rapport est variable au cours de la croissance du cristal : ainsi la première forme cristalline qui prend naissance, lorsque le cristal est tout petit est quelquefois très différente de celle qui prédomine lorsque le cristal est achevé.

Les expériences les plus probantes sont celles qui sont faites sur les monocristaux taillés en forme de sphères et mis à croitre dans une solution sursaturée. A tous les plans cristallins est offerte une égale chance de se développer, puisque tous sont tangents en un point de la sphère. Pour égaliser ces chances, la sphère tourne dans la solution sursaturée, autour du fil de suspension.

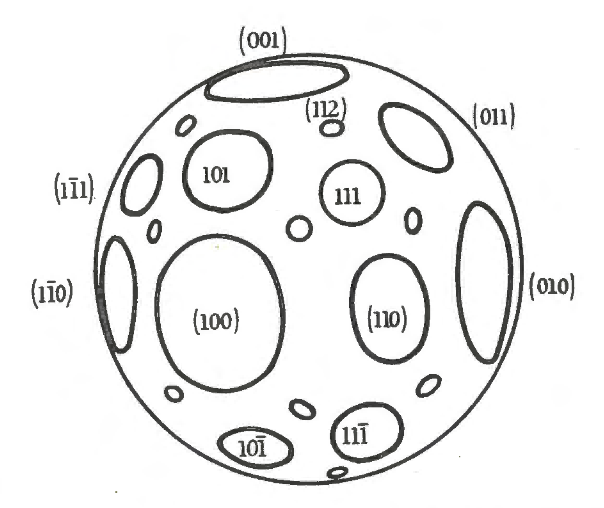


Fig. 111. - Méplats de croissance sur une sphère monocristalline.

On voit apparaitre des méplats qui correspondent aux plans de faible vitesse de croissance. Le rapport des surfaces de ces méplats permet de mesurer la valeur relative des vitesses de croissance. C'est la méthode d'Artemiev (1910), reprise par Spangenberg, Kossel etc...

Les résultats sont les suivants (alun au chrome)

faible sursaturation :	(111) V = 1	(110) V = 1,9	(100) V = 2,1 (1)
forte sursaturation :	1	4,3	9,2

Des expériences similaires ont été faites sur des cristaux non ioniques : par exemple en faisant croitre une sphère monocristalline

(1) La vitesse de la face (111) a été prise pour unité. Les rapports des vitesses varient sensiblement au cours de l'expérience. Au début de l'expérience c'est (100) qui semble avoir la vitesse la plus faible.

d'argent, servant de cathode dans une solution électrolytique, l'anode étant constituée par une sphère creuse concentrique à la première.

électrolyte	faces principales
Ag I + K I	(100) (211) (521)
Ag Br + K Br	(111) (720) (211)
Ag CN + K CN	(111) (110) (100) et les faces de la zone (h k o)

Les causes de ces variations ne sont pas connues.

Bien que les mesures de vitesse de croissance soient décevantes, la notion même de la vitesse de croissance est précieuse pour comprendre les phénomènes observés.

Nous pouvons ainsi compléter l'énoncé de la loi de Bravais (voir livre I) : Les faces cristallines correspondent aux plans réticulaires de grande distance réticulaire, de grande densité réticulaire et sont ceux qui ont une faible vitesse de croissance.

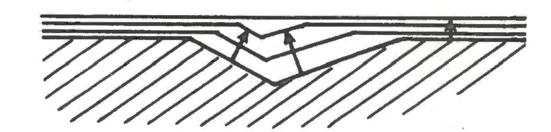


Fig. 112. - Différents stades de cicatrisation.

Ou encore, les plans dont les indices sont simples ont une faible vitesse de croissance.

On s'explique alors le phénomène de cicatrisation : un cristal qui a été "blessé" (rayure par exemple), efface sa blessure lorsqu'on le plonge dans une solution légèrement sursaturée.

La rayure a découvert les plans réticulaires d'indices élevés, de grande vitesse de croissance. Elle se comble rapidement pour reconstituer la face principale intacte (fig. 112).

b) Facteurs de croissance

Les facteurs qui commandent les vitesses de croissance des faces, qui règlent par conséquent la forme des cristaux, sont classés en trois groupes, suivant leur origine.

Les facteurs externes : température, concentration - c'est-à-dire sursaturation - gradient de concentration et plus généralement, vitesses de diffusion dans le milieu nourricier. Gradient de température et, plus généralement, conductibilité thermique de ce milieu. Ce facteur doit être considéré dans tous les cas (et ils forment presque la généralité des cas), où la cristallisation s'accompagne d'un effet thermique notable.

Les facteurs cristallins , qui dépendant de la structure : la loi de Bravais (complétée par Donnay et Harker) (1) en résume l'aspect géométrique; mais il nous reste à voir l'aspect physico-chimique.

Les facteurs interfaciaux : entre le cristal et le milieu qui les entoure s'interpose une couche adsorbée ou film interfacial (voir p.56) ; le cristal ne se nourrit pas aux dépens du fluide nourricier, mais aux dépens de cette intercouche, elle-même alimentée par le fluide nourricier. De là vient l'importance des impuretés solubles, adsorbées sélectivement dans le film interfacial.

L'importance de ce facteur de surface a été sentie très vite par de nombreux théoriciens qui ont suivi une voie tracée par Pierre Curie (1885). Celui-ci considère la tension interfaciale (énergie interfaciale) et la rend responsable de la forme des cristaux : de même qu'une parcelle liquide dans un gaz (ou un liquide de même densité) prend une forme sphérique, c'est-à-dire la forme qui présente la moindre surface et qui mobilise la plus faible énergie superficielle pour un volume donné ; de même le cristal présente une forme polyédrique parce que c'est elle qui correspond à la plus faible énergie interfaciale.

En raisonnant encore par analogie avec les liquides, pour lesquels Gibbs démontre que la tension superficielle était diminuée par le nombre de molécules adsorbées sur l'interface, on peut prévoir que les plus faibles tensions superficielles correspondent aux plans de grande densité réticulaire : par là on rejoint la loi de Bravais.

Cette idée a été reprise par Wulfe qui énonce (1901) : Les faces d'un cristal sont celles qui ont, par rapport au milieu qui les a formé, les plus faibles tensions de surface.

Néanmoins, si l'on s'accorde à dire que l'idée de Curie est intéressante, on pense aujourd'hui que l'énergie superficielle est un facteur secondaire, qui ne peut devenir prépondérant que pour les cristaux de très petits volumes (voir p.196). Pour les cristaux visibles (même au microscope) l'énergie superficielle est relativement trop faible pour gouverner la forme d'équilibre du cristal vers celle d'un polyèdre donné.

L'idée de Wulfe a été reprise par Valeton (1906) qui démontre théoriquement que la vitesse de croissance normale d'une face doit être proportionnelle à la tension de surface.

Cette théorie qui fait intervenir l'énergie superficielle comme un facteur cinétique a elle aussi été abandonnée.

Un autre aspect de la théorie de Curie est le suivant :

1°) La solubilité étant fonction de l'énergie superficielle, les différentes faces doivent avoir des solubilités légèrement différentes

---
(1) Voir livre I.

(voir p. 49) : à une forte tension de surface correspond une solubilité plus grande ; les faces principales sont donc les moins solubles. Ainsi la forme d'un cristal irrégulier doit se transformer ; les faces les plus solubles donc de tension superficielle forte, se dissolvent pour nourrir les moins solubles, de tension superficielle faible. De telles "régularisations" s'observent quelquefois, mais sont loin d'être le cas général.

2°) Les arêtes et les sommets (forte courbure positive) doivent être plus solubles que les faces (courbures nulles) ou les angles rentrants (courbure négative). Ainsi les irrégularités accidentelles de surface doivent disparaitre peu à peu ; et c'est bien ce que l'on observe quelquefois (régularisation des dendrites par exemple, voir p.188), mais pas généralement.

c) Facteurs externes

1°) Cas des vapeurs et des solutions. Le cristal consomme les molécules, atomes ou ions : au voisinage de sa surface, la concentration devient plus faible et s'approche, au contact du cristal de la saturation (sursaturation 0). Un gradient de concentrations apparait entre la surface et les points plus éloignés du milieu nourricier. Un flux de diffusion s'organise vers le cristal et apporte de nouveaux matériaux pour la construction du cristal. Si la concentration en tous les points de la surface du cristal était la même, on peut prévoir que les lignes de diffusion convergeraient vers les sommets et que l'apport par diffusion, proportionnelle au gradient devrait être plus grand : Si la diffusion était seule à régir la forme cristalline, les sommets croitraient plus vite que les faces ; les sommets sont d'autant plus avantagés par la convergence de la diffusion qu'ils sont plus avancés par rapport aux faces, et que d'autre part le gradient de concentration y devient plus abrupt, la croissance doit s'accélérer sur les sommets et ceux-ci devenir de plus en plus aigus, les faces étant de plus en plus creuses : la forme normale serait celle d'un dendrite. (fig. 113).

Les choses ne semblent pas se passer aussi simplement.

On peut calculer la concentration d'une solution en mesurant son indice par une méthode interférencielle.

Expérience de Bunn (1949) et de Berg (1938) : le cristal de forme très aplatie est placé dans sa solution saturée. La lamelle couvre-objet semi-argentée est calée de façon à former un coin liquide d'angle très faible. En lumière monochromatique, des franges de lames à ondes multiples apparaissent : elles sont toutes parallèles. On abaisse la température. La solution devient sursaturée et le cristal se met à croitre. En même temps, les franges se déforment, parce que la

concentration (et par conséquent l'indice du liquide) est perturbée au voisinage du cristal. On peut déduire l'indice (et par conséquent la concentration de la solution) en un point quelconque, d'après le déplacement des franges. Les sommets sont plus sursaturés que le milieu des faces, les lignes de diffusion (normales aux lignes d'isoconcentrations) convergent légèrement vers les sommets.

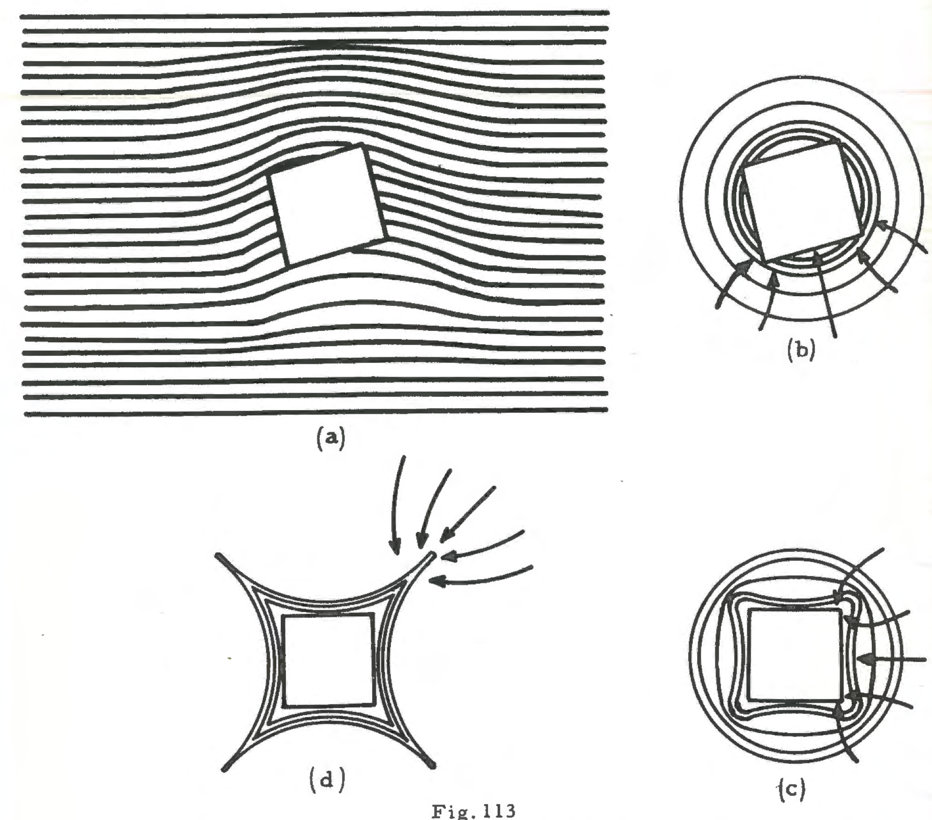


Fig. 113
a) Déformation des franges de Bunn pendant la croissance d'un cristal
b) Lignes d'égales concentrations et lignes de diffusion (d'après Bunn)
c) Lignes d'égales concentrations et lignes de difusion (d'après Goldsztaub et Kern)
d) Croissance dendritique (Papapetrou).

Goldzstaub et Kern (1953) ont repris cette expérience en utilisant une méthode plus sensible et observent un effet contraire.

Ces expériences quelque peu contradictoires sont d'accord sur un point : l'apport de la diffusion vers les sommets est plus élevé que vers le centre des faces ; cela semble fournir une explication satisfaisante à la formation des dendrites et c'est en effet une explication admise pour ce genre de cristaux imparfaits (Papapetrou, voir p. 184).

Mais dans le cas des cristaux parfaits, il faut concevoir un mécanisme régulateur qui fait que les sommets ne croissent pas plus vite que les faces. Ce mécanisme est sans doute celui de la diffusion superficielle (voir p. 60).

Bien entendu des phénomènes thermiques se produisent dans la cristallisation, à partir de la solution ou de la vapeur. Mais ils ont moins d'importance que ceux qui sont dus à la diffusion.

2°) Cas des liquides en surfusion. Dans ce cas, le liquide ayant partout la même composition, le phénomène important n'est pas celui de la diffusion moléculaire, mais celui de la diffusion thermique. Le dégagement de chaleur qui se produit chaque fois qu'une molécule du liquide se fixe sur le cristal, rend la surface du cristal semblable à un radiateur thermique. La chaleur diffuse du cristal vers le liquide et l'on doit envisager un gradient de température au sein du liquide.

Cette diffusion thermique équivaut à un mécanisme régulateur ; toute partie du cristal qui se développe plus vite qu'une autre se trouve portée à une température légèrement supérieure et le degré de surfusion y est moindre : la vitesse de croissance faiblit en ce point.

Il semble donc que la croissance dendritique ne puisse avoir lieu dans ces conditions et pourtant elle a été souvent constatée (cristallisation du bismuth liquide).

d) Facteurs internes

La loi de Bravais, complétée par Donnay et Harker, nous a donné le point de vue du géomètre, mais son champ d'application ne dépasse pas le cas d'un cristal composé de points immatériels, ou tout au plus d'atomes sphériques n'exerçant aucune action les uns sur les autres. Tout ce qui éloigne la forme cristalline de la forme théorique de Donnay et Harker peut être imputé aux interactions (liaisons chimiques) des atomes.

Par exemple, le cristal de Na Cl (voir livre I) a une structure qui le rapporte au mode cube faces centrées. Cependant la forme normale du Na Cl est le cube et non l'octaèdre régulier. La raison doit en être cherchée dans la façon dont sont liés les ions Na^+ et Cl^-. Les plans atomiques (111) sont alternativement des plans d'ions Na^+ et d'ions Cl^-. Les plans atomiques (001) sont au contraire identiques les uns aux autres et s'obtiennent l'un de l'autre par une translation $\frac{1}{2}\overrightarrow{n_{100}}$. Les premiers alternativement positifs et négatifs, sont fortement cohérents : ce ne peuvent être ni des plans de clivage, ni des faces cristallines, bien que leur distance réticulaire soit $2\sqrt{3}$ fois plus grande que celle des secondes.

Cette idée élémentaire a été analysée avec plus de précision par Kossel et par Stranski (1).

Calculs et hypothèse de Kossel et Stranski (1928). (fig. 114).

1°) L'énergie de fixation d'un ion sur une face cristalline (001) dépend de sa position sur la face cristalline. Au centre de la face, un ion + se fixe au-dessus d'un ion - à la distance $\frac{1}{2} n_{001}$ et subit de sa part un potentiel attractif (énergie $+\frac{2\,e^2}{n_{001}}$) ; mais les 4 ions + voisins, situés à la distance $n_{001}/\sqrt{2}$, le repoussent (énergie $- 4 \times 2\, e^2/n_{001}\ \sqrt{2}$) tandis que les 4 ions -, à la distance $n_{001}\ \frac{\sqrt{5}}{2}$ l'attirent (énergie $+ 4 \times 2\, e^2/\, n_{001}\ \sqrt{5}$) etc... Le calcul de l'énergie de fixation de cet ion par les ions du demi-cristal sous-jacent se conduit comme le calcul de Madelung pour un cristal (voir p. 3). On peut la mettre sous forme $V = \mu\ \frac{e^2}{r}$. Dans ce cas, on calcule $V_1 = \mu_1\ e^2/n_{001}$, avec $\mu_1 = 0{,}06$. C'est l'énergie qu'il faut employer pour enlever cet ion de la surface (énergie d'arrachement).

Au-dessus d'une arête $[100]$, de (001), le même calcul (pour un quart de cristal) donne $V_2 = \mu_2\ \frac{e^2}{n_{001}}$ avec $\mu_2 = 0{,}09$.

Au-dessus d'un sommet (rencontre des deux arêtes $[100]$ et $[010]$), on obtient (pour un huitième de cristal) $V_3 = \mu_3\ \frac{e^2}{r}$ avec $\mu_3 = 0{,}25$.

Un ion est donc beaucoup plus solidement fixé au-dessus d'un sommet qu'au-dessus d'une arête, où il est peu solidement fixé qu'au centre de la face.

2°) Kossel et Stranski supposent que la probabilité de voir un ion se fixer sur un sommet est plus grande que sur une arête et qu'il est relativement peu probable de le voir se fixer au centre d'une face : c'est supposer que la probabilité de fixation est en réalité la probabilité de non-arrachement.

Ces auteurs pensent d'ailleurs que ce n'est pas un ion isolé qui s'accroche sur un sommet, mais un ensemble de plusieurs ions Na Cl déjà organisés en un espèce de germe. Une fois fixé il constitue un germe de couche de croissance.

3°) Ce germe en place, la topographie offre de nouveaux sites de fixation auxquels correspondent les énergies :

$$V_4 = \mu_4\ e^2/n_{001} \text{ avec } \mu_4 = 0{,}5$$

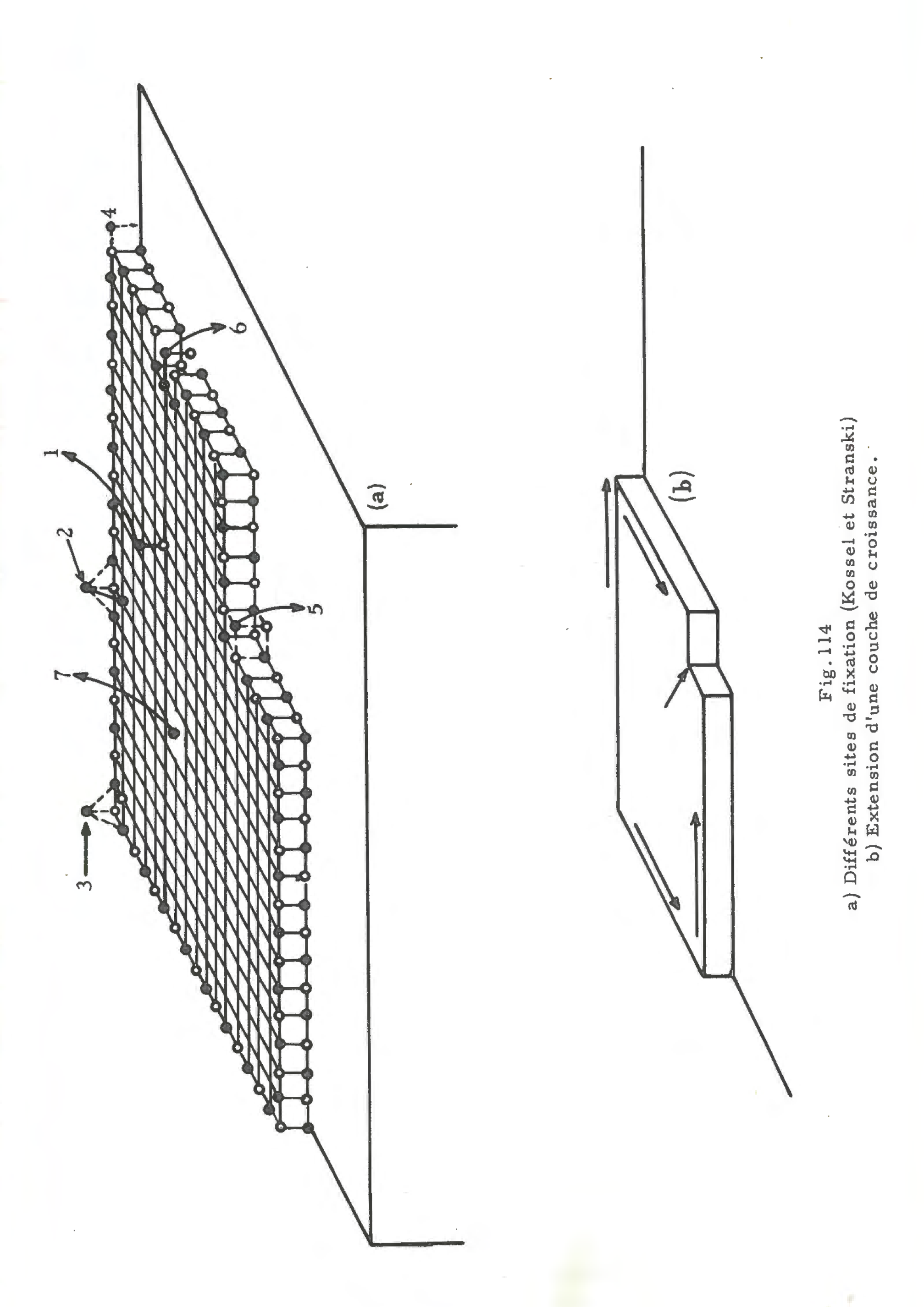


Fig. 114
a) Différents sites de fixation (Kossel et Stranski)
b) Extension d'une couche de croissance.

et donc une plus grande probabilité de fixation. Par la suite les nouveaux sites de fixation sont :

V_5 avec $\mu_5 = 0,87$
V_6 avec $\mu_6 = 1,56$
V_7 avec $\mu_7 = 1,67$

auxquelles correspondent relativement de très grandes probabilités de fixation.

Kossel et Stranski se basant sur les valeurs ainsi calculées, supposent que la croissance d'une face se décompose en deux processus alternants.

a) Fixation d'un germe de couche sur un sommet : c'est un stade lent, correspondant à une probabilité faible.

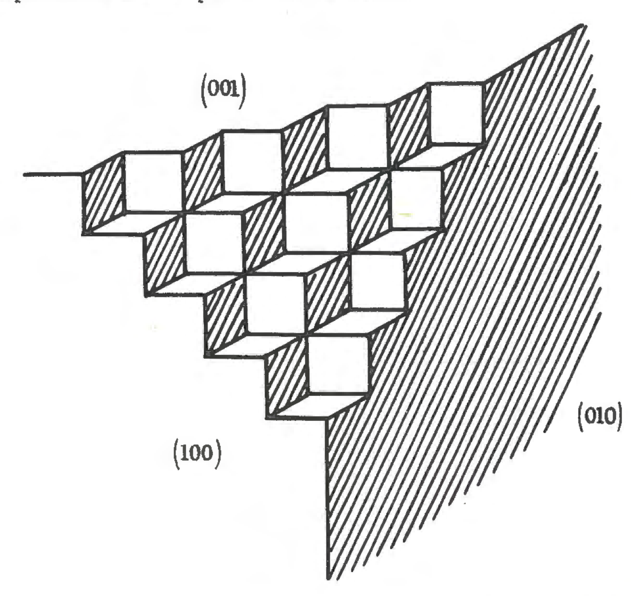


Fig. 115. - La face (111) de Na Cl (d'après Kossel et Stranski).

b) Extension d'une couche de croissance, à partir de ce germe, par les rangées des arêtes (sites 4) complétées immédiatement par les sites 5, 6 et 7 : c'est un stade rapide correspondant à des probabilités élevées.

On revient ainsi à l'hypothèse de Gibbs, qui pensait que la croissance du cristal était un processus rythmique et s'effectuait couche par couche. Les calculs de Kossel et Stranski montrent simplement que la vitesse de croissance d'une face dépend presque uniquement de la fréquence de la fixation (sur un sommet) de germes de couche de croissance ; c'est, en effet, le processus le plus lent (probabilité faible).

Nous ne pouvons entrer dans tous les détails de cette théorie, mais nous devons encore retenir ce fait: dans le cas de Na Cl, une face (111) ne peut pas apparaitre, et, si elle apparait, il est plus "économique" pour elle de se former comme une face imparfaite que de se former comme une vraie face cristalline. C'est une conséquence inattendue de la théorie. (fig. 115).

Cette théorie s'étend aussi au cas des cristaux homopolaires (métalliques) ou moléculaires (organiques). La seule différence est que le germe de couche ne se fixe pas sur le sommet, mais au centre de la face (il n'y a pas de forces répulsives).

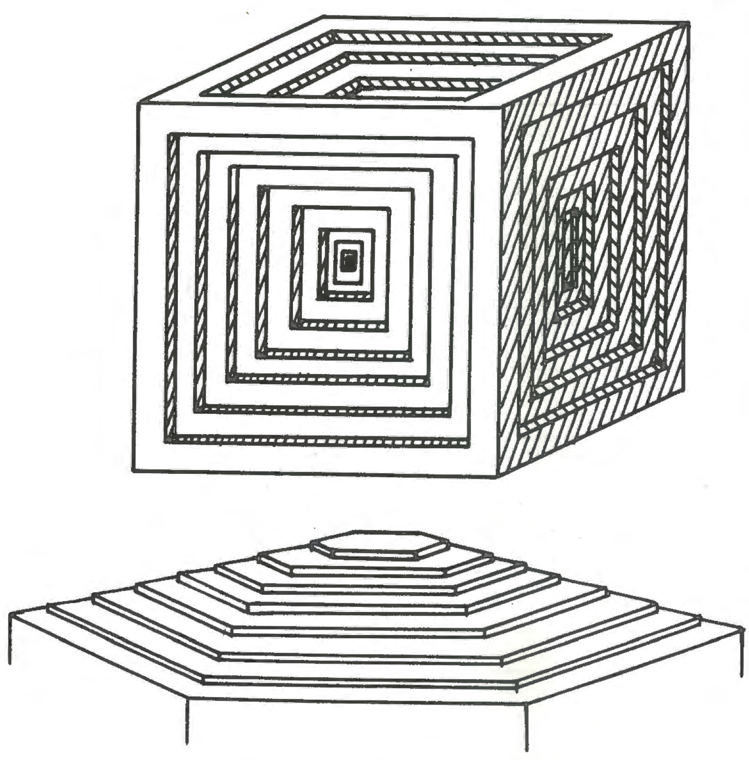


Fig. 116. - Trémie de sel gemme.
Trémie de zinc.

On peut considérer comme une sorte de confirmation de la théorie de Kossel et Stranski le fait que les cristaux ioniques de type Na Cl forment facilement des trémies concaves, tandis que les cristaux métalliques ou organiques forment des trémies convexes : cela s'explique dans les deux cas, si l'on admet que les couches de croissance ne peuvent se développer complètement, ou qu'un germe de couche se fixe avant que la couche sous-jacente soit complètement développée. Mais il faut admettre alors que les couches de croissance

et les germes de couche ont une épaisseur de l'ordre de 10^5 Angstroms et comprennent par conséquent plusieurs dizaines de milliers de plans atomiques (au lieu d'un seul).

Théorie de Hartman et Perdok (1952) - Une théorie moins ambitieuse, mais qui semble confirmée par l'observation est celle de Hartman et Perdok.

Les plans atomiques d'un cristal font preuve de cohésions très variées. Les plus cohérents sont ceux qui renferment des enchainements de liaisons fortes (1), à caractère plus ou moins covalent, qui s'étendent dans les deux directions du plan, formant ainsi un réseau bidimensionnel très cohérent : ce sont les faces F (flat faces) : elles constitueront les faces les plus étendues et les plus parfaites du cristal.

Les plans atomiques qui ne renferment que des liaisons fortes formant des chaines continues dans une seule direction du plan, constitueront des faces moins développées, allongées dans le sens des enchainements et souvent striées dans ce sens : faces S (stepped faces).

Quant aux faces qui ne renferment pas d'enchainements, elles se développent peu, seront très imparfaites (hérissées de pointements), inachevées : faces K (kinked faces).

Les mécanismes de croissance de chacune de ces sortes de faces seraient différents.

Théorie de la croissance spiralée : L'importance de ces théories s'efface devant celle, en vogue à l'heure actuelle, de Frank, Burton et Cabrera (1949) (fig. 117).

On avait souvent observé, déjà au microscope, des "trémies convexes" en spirales. Cela avait d'abord été pris pour une anomalie curieuse de la croissance des cristaux homopolaires (métaux, cristaux organiques). La fréquence de telles observations, faites aujourd'hui au microscope électronique ou au microscope par contraste de phase, autorise à croire que ce n'est pas une anomalie, mais un processus normal de croissance. Grâce aux techniques actuelles, on a pu observer de très nombreux systèmes de spirales sur une même face, et cela, même dans le cas de cristaux ioniques. La hauteur des gradins correspond souvent à un petit nombre de strates atomiques, quelquefois même à une seule (cas du béryl observé par Griffin).

Ces observations ont été rapprochées de la notion de dislocations spirales, conçues théoriquement par Burgers (voir livre IV) ; elles sont une preuve de l'existence de telles dislocations dans les cristaux.

Un cristal n'est jamais parfait et ceux que l'on considère comme parfaits possèdent des millions de dislocations par cm². Ces dislocations sont de différents types et des dizaines de milliers peut-être sont de type spiral : un "plan réticulaire" continu s'enroule autour de l'axe de la dislocation.

(1) Ou P.B.C. (periodic bond chain).

Dès lors, il suffit qu'un germe de couche se forme sur ce plan, pour que la phase d'extension débute et ne s'arrête plus : la couche de croissance s'enroule en spirale. La vitesse de croissance d'une telle face dépend du nombre de dislocations spirales qui débouchent sur cette face, de l'épaisseur des germes de croissance (hauteur du gradin) et de la vitesse d'extension latérale de la couche de croissance.

Un cristal parfait (sans dislocation spirale) ne pourrait donc pas se développer ou plutôt se développerait difficilement.

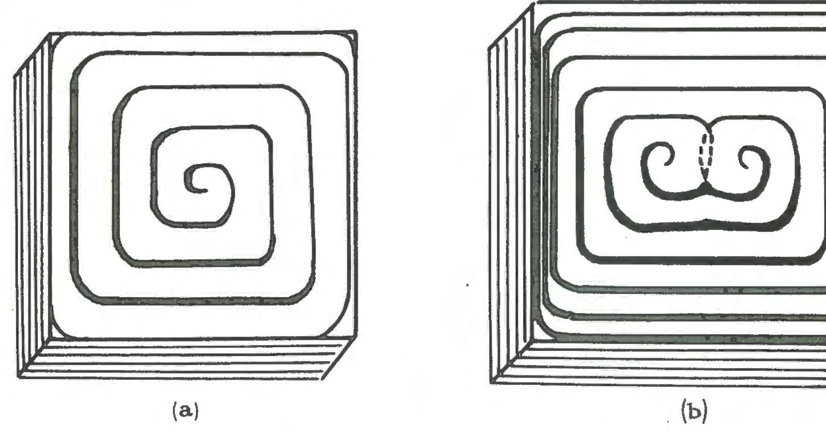


Fig. 117. - Croissances spiralées
a) une seule spirale
b) deux spirales.

Une masse de plus en plus grande d'observations démontre le poids de cette théorie de la croissance spiralée. On peut admettre cependant qu'elle ne représente pas le seul mécanisme possible de la croissance cristalline.

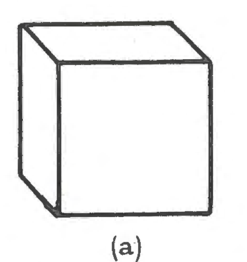
e) Facteurs interfaciaux

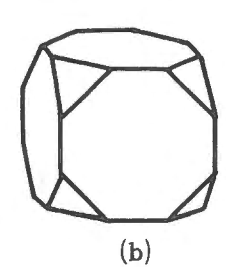
1°) Rôle de l'adsorption : nous avons vu que la surface d'un cristal est recouverte d'un film d'adsorption (voir p. 56). Ainsi le cristal n'est pas en contact direct avec la phase fluide (au dépens duquel il croit), mais avec une phase plus condensée. On la considère en général comme une phase à deux dimensions. L'épaisseur de cette phase est mal connue : monocouche dans certains cas, elle peut équivaloir à plusieurs centaines de couches moléculaires. La "structure" de cette phase est probablement très variable et d'ailleurs complètement inconnue.

Cependant, son rôle est primordial et peut être mis en évidence par l'action sélective de certaines impuretés sur la croissance.

Cette action était connue depuis longtemps, mais c'est Gaubert (1925) qui en a fait le premier une étude suivie.

On sait que le chlorure de sodium cristallise sous forme de cube : mais si l'on ajoute à la solution-mère une petite quantité d'urée, on voit apparaitre les petites facettes (111) de l'octaèdre. Pour une concentration plus grande en urée, on arrivera à former des cuboctaèdres où les faces (111) de l'octaèdre sont aussi développées que les faces (001) du cube.





(a) (b)

Fig. 118
a) Na Cl pur,
b) Na Cl en présence d'urée.

Le même phénomène se produit avec diverses amines ou amides. Gaubert interprète ces expériences en supposant que les molécules d'urée sont adsorbées sélectivement sur les faces (111), beaucoup mieux que sur les faces (001), ces molécules encombrent le film adsorbé sur les faces (111) dont la croissance est ralentie : lorsque la vitesse de croissance V_{111} est devenue aussi faible que la vitesse de croissance V_{001}, on obtient le cuboctaèdre.

Les matières colorantes sont en général des impuretés actives et de multiples expériences ont été faites sur l'influence de petites quantités de matières colorantes sur la forme d'un cristal (Buckley 1930).

Ainsi le nitrate de plomb, $(NO_3)_2Pb$, cristallise sous forme de tétraèdres ou d'octaèdres. Mais en présence de bleu de méthylène on voit apparaitre les petites facettes du cube. Dans ce cas il est possible de mettre en évidence l'adsorption sélective du bleu de méthylène sur les faces du cube : au microscope, elles apparaissent légèrement teintées, et en lumière polarisée, elles sont pléochroïques (1). Ceci

(1) L'absorption des radiations visibles dépend de la direction de la vibration transversale par rapport au cristal. En lumière blanche polarisée, elles paraissent colorées et cette coloration varie lorsqu'on fait tourner le cristal par rapport au plan de vibration lumineuse (voir livre IV).

ne s'observe pas sur les faces de l'octaèdre : les molécules colorantes sont donc fixées et même assez fortement fixées (puisque le pléochroïsme dénote une communauté d'orientation de ces molécules) par les faces du cube.

En essayant ainsi diverses matières colorantes on a pu créer des formes extrêmement diverses pour un même minéral.

Ainsi la diversité des formes cristallines et même des facies d'une espèce minérale donnée s'explique par des phénomènes sélectifs d'adsorption superficielle.

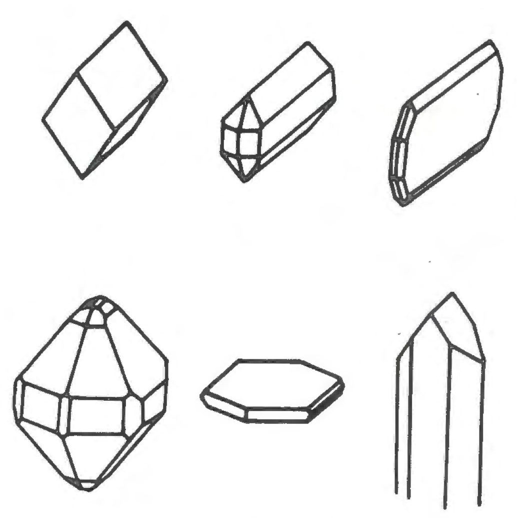


Fig. 119. - Différents faciès de SO_4K_2 obtenus avec diverses matières colorantes. (d'après H.E. Buckley)

C'est là, la réponse au problème de la variabilité de la forme cristalline, si surprenante dans certaines espèces (calcite par exemple), problème que se posait déjà Haüy et auquel Bravais, Donnay et Harker ont cherché une réponse géométrique (voir livre I), Stranski et Kossel, une réponse physico-chimique.

2°) Importance du rôle du film superficiel : expérience et théorie de Volmer (1925).

Le fait qu'un cristal ne croit pas en se nourrissant directement de la phase fluide qui l'entoure, mais au dépens du film superficiel qui l'enveloppe, a incité Volmer a porter son attention sur celui-ci.

Diverses observations lui ont permis de démontrer l'une de ses propriétés essentielles : le film d'adsorption est le siège d'une diffusion superficielle (voir p. 60).

Ainsi lorsqu'on fait cristalliser une goutte surfondue de benzophénone liquide, les aiguilles de benzophénone finissent par pointer hors de la goutte, et continuent à croitre par leur pointe (pourtant extérieure à la goutte). Il faut bien admettre que le liquide "mouille" ces aiguilles (film superficiel) et que les molécules sont transportées superficiellement jusqu'à la pointe des aiguilles où elles se fixent. C'est le même mécanisme qui explique la formation des "cristaux grimpants".

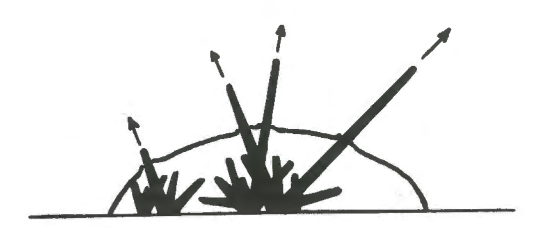


Fig. 120. - Cristallisation de la benzophénone.

Une autre expérience classique de Volmer a permis quelques mesures : un cristal de mercure (rhomboédrique) est mis à croitre par refroidissement direct dans sa vapeur. L'apport des molécules gazeuses se fait surtout sur la face (111) aplatie du cristal. Cependant ce sont les faces latérales du prisme qui s'accroissent. Les molécules qui se condensent en grande quantité sur la face développée (111), sont transportées sur les faces latérales par diffusion superficielle. C'est admettre que cette diffusion franchit les arêtes d'un cristal et permet au film superficiel d'une face de nourrir une autre face.

Volmer admet même la formation, dans le film superficiel de "germes à deux dimensions" et suppose que ce sont ces germes à deux dimensions qui diffusent du point où ils se forment au point où ils se fixent. Le reste du développement de la théorie de Volmer peut sans doute être discuté, mais le fait de cette diffusion superficielle demeure. On peut admettre qu'elle constitue le <u>mécanisme régulateur</u> qui fait que les cristaux n'affectent pas tous une forme dendritique (voir p. 174).

2 - CROISSANCE DES CRISTAUX IMPARFAITS

Quand on regarde d'un peu près un cristal, même d'apparence parfaite, on s'aperçoit qu'il est bien rare qu'une face soit optiquement plane sur toute son étendue.

a) Irrégularité des faces

Beaucoup présentent de très légères et très progressives dénivellations dont les pentes ne s'écartent que de quelques minutes à un ou

deux degrés de l'orientation générale de la face. On les appelle <u>facettes vicinales</u> lorsque leurs contours paraissent limités par de véritables arêtes.

D'autres sont <u>striées</u> longitudinalement ou transversalement, certaines sont en <u>gradins</u> comme les trémies de sel marin ou des cristaux de bismuth, ou comme les trémies convexes de zinc. Enfin certaines sont hérissées de pointements plus ou moins réguliers.

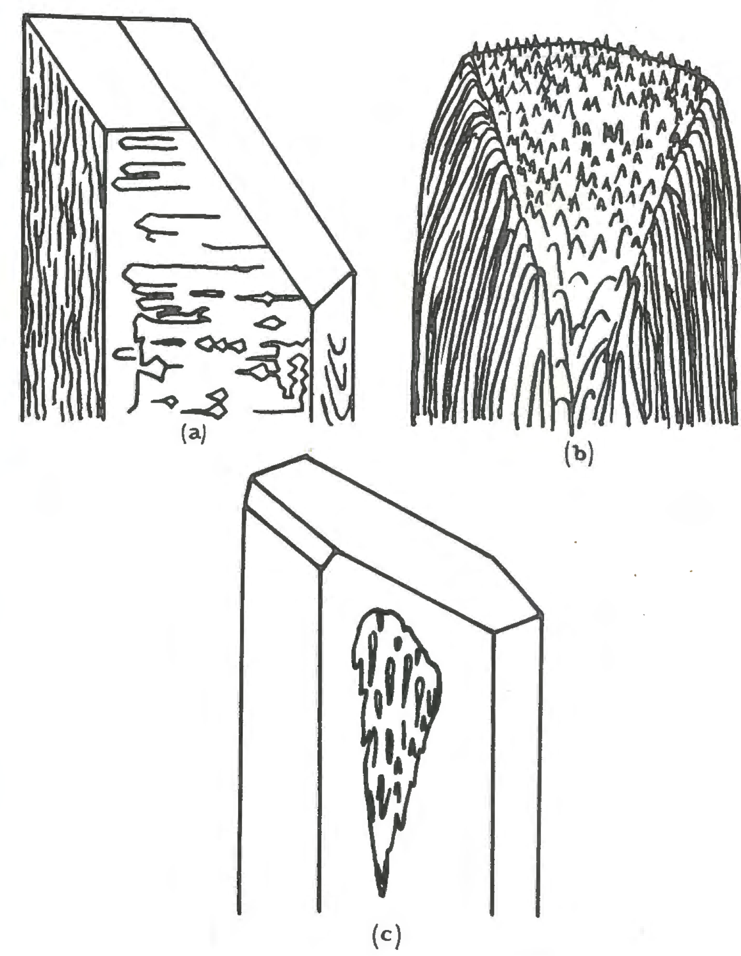


Fig. 121. - Cristaux d'oxalate d'ammonium à 1 H_2O
a) avec bleu de crésyl
b) avec vert lumière
c) avec safranine (vacuole interne).

Hartman et Perdok donnent une explication structurale de ces particularités qui semble recevable dans beaucoup de cas (voir p. 180). Ces irrégularités semblent apparaitre dans les conditions de crois-

sance trop rapides, comme si le mécanisme régulateur, dont il a été question plus haut, n'avait pas le temps de se réaliser : lorsque la trémie de sel gemme croit très vite, par évaporation, elle forme un véritable dendrite.

Mais il est un autre moyen de les provoquer, c'est d'introduire dans le milieu des impuretés actives, à une concentration suffisante. Il semble que ces impuretés, en se portant sélectivement sur telle ou telle face, les empêchent de croitre régulièrement - peut être en ralentissant le mécanisme régulateur de diffusion superficielle.

b) Squelettes et dendrites

Lorsque l'adsorption ou le défaut de régularisation, se produit uniquement sur les bases, et pas sur les faces de la zone d'allongement du cristal, il se forme une "demi-trémie" qui aboutit à la formation d'un cristal creux à parois, souvent très minces. Si la concentration de l'impureté active arrive à être assez faible en fin de cristallisation, les faces terminales peuvent se former et transformer le cristal à grosses vacuoles. (fig. 121-c).

Les dendrites sont les plus curieux de ces cristaux imparfaits.

Les cristaux de neige sont certainement ceux qui ont été les mieux étudiés (par les minéralogistes suisses en particulier). On peut les former artificiellement dans une atmosphère humide très largement sous-refroidie. Les formes de ces dendrites sont très diverses, quelquefois très compliquées, mais elles conservent toujours la symétrie hexagonale de la glace. En réalité il s'agit d'un cristal de glace unique, dont les faces ne sont pas développées ou très peu développées. La croissance s'est faite par les sommets généralement dans la direction d'une rangée principale du réseau, mais pas forcément : à la rencontre d'un accident, les branches du dendrite peuvent s'incurver, sans pour cela que le réseau cristallin soit tordu.

Si elles ont une direction généralement parallèle à une rangée cristalline, la raison en est la symétrie des causes internes ; une disymétrie des causes externes les amène à s'écarter de cette direction (par exemple : courants de diffusion).

Si on regarde comment évolue une dendrite (1), on voit qu'il tend à se régulariser : les pointes régressent, les creux progressent, des facettes cristallines se forment, assez régulières surtout à l'extrémité des branches du dendrite.

(1) Un problème non résolu est celui de la forme "enveloppe" du dendrite. Chaque branche, chaque "barbe" du dendrite croit indépendamment de ses voisines, cependant si l'on joint les terminaisons de ces branches ou barbes, on obtient souvent un tracé régulier, comme si elles se trouvaient toutes sur un même plan réticulaire.

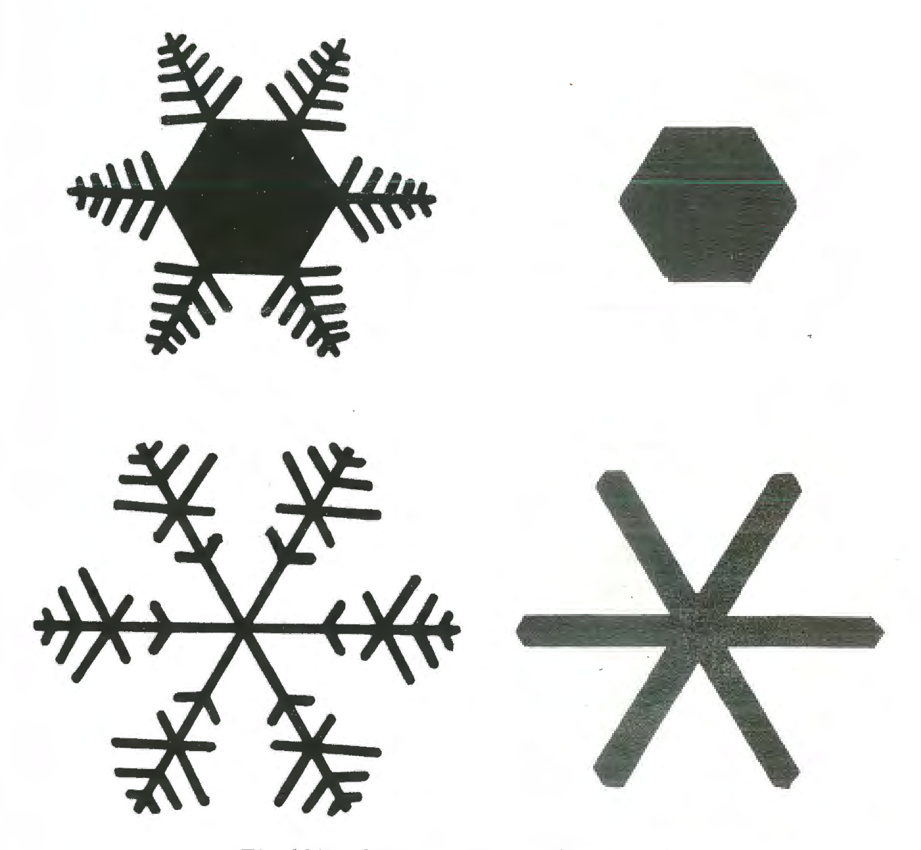


Fig. 122. - Cristaux de neige (dendrites).

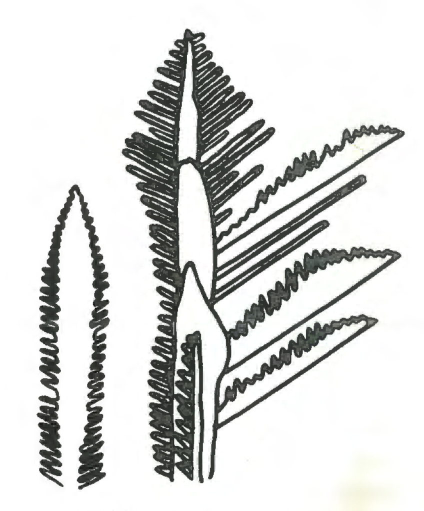


Fig. 123. - Dendrites de Cd I_2.

Deux mécanismes peuvent expliquer cette régularisation :

a) les sommets étant plus volatils que les creux, les molécules d'eau passent par "osmose" à travers l'atmosphère d'un sommet dans un creux (voir p. 51) ;

b) par diffusion superficielle (voir p. 184), c'est la théorie de Kléber 1943.

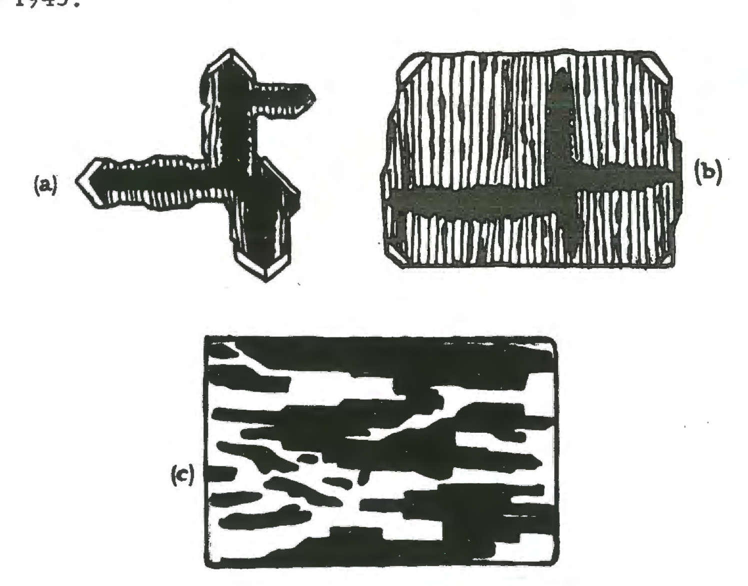


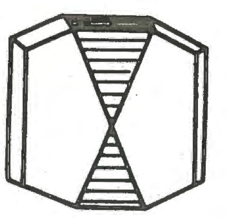
Fig. 124. - Dendrites partiellement régularisées
a) et b) de nitrate de plomb - c) de KO H, H_2O

Cette régularisation ne se produit pas sans quelques irrégularités; ainsi les "barbes" du dendrite se soudent entre elles avant que tous les creux soient comblés : il s'ensuit la formation de vacuoles alignées, formant un "givrage" interne. Chaque vacuole microscopique contient un peu d'air emprisonné.

c) Agents squelettisants

Les impuretés actives suffisamment concentrées, produisent le même effet qu'une très forte sursaturation. On appelle ces impuretés, capables de provoquer la formation de dendrites des agents squelettisants, et l'on a remarqué souvent que ces mêmes impuretés, squelettisantes en regard de la croissance, sont aussi peptisantes en regard de la germination. Il s'agit donc, probablement encore, d'une "fixation chimique" de l'impureté sur les faces cristallines, analogue à la fixation chimique sur les germes (voir p. 165). D'ailleurs, encore une fois, l'action squelettisante est réciproque. Si A est un agent squelettisant de B, B l'est aussi pour A.

Nous avons vu qu'en présence de molécules actives (matières colorantes par exemple) en faibles quantités, les formes cristallines peuvent être modifiées, et qu'en présence d'une concentration plus grande, elles deviennent imparfaites : l'impureté active, à ces concentrations encore faibles, n'est pas incluse dans le cristal (qui reste pur) sauf dans quelques cas où elle colore le cristal d'une manière diffuse. Dans ces cas les traces de croissance de la face adsorbante sont seules colorées : on obtient l'apparence de sablier bien connue des minéralogistes qui étudient les cristaux naturels. Si deux systèmes de faces sont adsorbantes, les traces de croissance des arêtes restent pures, dessinant dans le cristal une croix sans coloration. A plus fortes concentrations du colorant les inclusions forment des granulations visibles alignées parallèlement aux faces. Ce sont en réalité de petites vacuoles, et leur forte coloration provient de ce que leur concentration en colorant correspond à celle de la couche adsorbée.



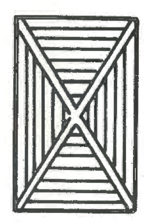


Fig. 125. - Inclusions de matières colorantes.

Le volume des vacuoles croit en général avec la concentration de molécules actives et dans certains cas on obtient en fin de compte un véritable dendrite : ainsi le nitrate de plomb, en face d'une solution très concentrée en bleu de méthylène, cristallise sous forme de gros cubes d'un bleu très foncé, qui s'écrasent à la moindre pression : ces cristaux sont en effet de véritables éponges dendritiques (1).

Ces observations relient donc la présence de vacuoles dans un cristal à la croissance dendritique. Plus l'agent squelettisant est concentré, moins est actif le processus de régularisation.

d) Couches de croissance dendritique

Lorsqu'on observe la croissance du cristal, on voit très souvent les couches de croissance se former et croitre comme des dendrites à deux dimensions : c'est en particulier le cas des faces striées. Ces couches dendritiques se régularisent plus ou moins bien, et, lorsque le mécanisme régulateur n'est pas inhibé, finissent par former des faces parfaites.

(1) Réciproquement le bleu de méthylène, en face d'une forte concentration en nitrate de plomb, forme des cristaux creux.

Théorie de la croissance dendritique - De toutes ces observations on retire l'impression que, dans beaucoup de cas, la croissance a un caractère dendritique ; celui-ci peut être, en partie ou complètement, masqué par un processus régulateur : les cristaux parfaits correspondent aux cas où le processus régulateur n'est pas ralenti, les cristaux imparfaits à ceux où le processus régulateur est ralenti ou même anihilé.

Nous avons rapporté au phénomène de diffusion superficielle de Volmer le mécanisme régulateur. Lorsque les molécules adsorbées sont trop nombreuses, elles ralentissent cette diffusion, et chassées par la croissance d'une couche, finissent en s'accumulant sur le front de croissance, par arrêter l'extension latérale de cette couche.

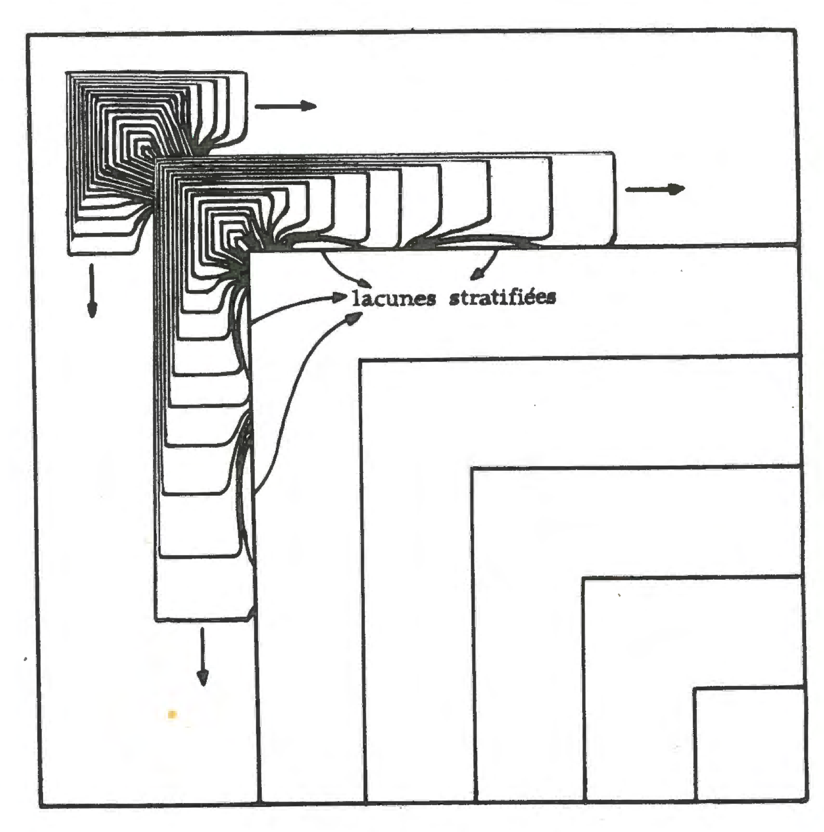


Fig. 126. - Couches de croissance dendritique - Stades successifs de développement.

Quant au mécanisme de la croissance dendritique, il est difficile de le préciser. L'attribuer comme on le fait actuellement, à la convergence des lignes de diffusion sur les sommets et les arêtes (théorie de Papapétrou) ne semble pas suffisant (voir p. 174).

Il semble plutôt que l'on doive revenir à une conception différente. On peut considérer que la couche adsorbée possède une "structure" (sensu lato), et que, pour faire passer dans le cristal une molécule appartenant à ce film d'adsorption, il faut lui communiquer une certaine énergie d'activation , d'autant plus grande que la couche adsorbée est mieux organisée. La probabilité $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ de ce passage doit être extrèmement variable d'un point à l'autre du film superficiel : il suffit d'une désorganisation locale de cette "structure" pour que la probabilité devienne relativement forte. Cela doit se produire sur les accidents de surface du cristal, mais également sur les sommets et les arêtes. Cette raison est peut-être suffisante pour expliquer la croissance dendritique par les sommets.

Les mêmes irrégularités de "structure" du film superficiel devant le front d'une couche de croissance peuvent expliquer l'allure dendritique de l'avancement de cette couche.

Un cristal peut croitre par couches superposées, non raccordées ou mal raccordées entre elles. Le cristal présente alors des plans de pseudoclivage parallèles aux plans de croissance. Ceci est fréquent lorsque le cristal croit au milieu d'une impureté adsorbable ; les plans de pseudoclivage sont quelquefois bourrés d'inclusions (variété "bronzite" des pyroxènes orthorhombiques). Mais en général, les couches de croissance se raccordent avec les plans sous-jacents. Toutefois, le caractère dispersé de ce mode de croissance explique que l'orientation du réseau ne soit pas strictement conservé et que les plans réticulaires ne soient pas ininterrompus : ce mode de croissance permet d'expliquer l'existence de dislocations et la texture mosaique de la plupart des cristaux (voir livre IV).

CONCLUSION : On voit, par la multiplicité des théories, combien est mal connu le mécanisme de la croissance cristalline ; par la difficulté de faire des expériences parfaitement reproductibles, combien sont nombreux les facteurs qui interviennent dans la cristallisation. L'industrie naissante de gros cristaux se sert de procédés encore empiriques. Il semble que pour obtenir des cristaux parfaits, il ne soit pas nécessaire d'opérer dans des conditions de parfaite pureté. Dans bien des cas, on parvient à régulariser la croissance par l'addition de quantités strictes d'une impureté favorable. Le problème est de trouver cette impureté et de se débarrasser des autres.

CHAPITRE IX

ASSOCIATIONS GÉOMÉTRIQUES DE CRISTAUX

A - LES MACLES

INTRODUCTION

On dit que deux cristaux, appartenant à la même espèce minérale, sont maclés quand ils sont associés suivant une loi de géométrie bien définie, et lorsque cette association géométrique se retrouve dans des cas fréquents.

La macle est dite <u>simple</u>, lorsque l'association ne comprend que deux cristaux : elle est dite <u>polysynthétique</u> lorsqu'elle se répète plusieurs fois, quelquefois sur un grand nombre de cristaux (fig. 134).

Les macles peuvent avoir été formées de plusieurs manières différentes.

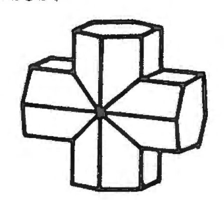


Fig. 127. - Macle en croix de la stanrotite
Fe $(OH)_2$, 2 (Si O_5 Al_2)
orthorhombique.

1°) Les <u>macles de transformation</u> (voir p. 81) résultant d'une transformation, généralement de second ordre, qui est intervenue entre le moment où le cristal s'est formé (forme β) et celui où on l'observe (forme α).

2°) Les <u>macles mécaniques</u>, résultant d'une déformation mécanique, que nous verrons plus tard (livre IV).

3°) Les <u>macles de croissance</u> dont nous nous occuperons plus spécialement ici : il arrive qu'au cours de la croissance, deux cristaux géométriquement associés croissent ensemble. Généralement, l'un des deux s'est formé postérieusement à l'autre qui lui a servi de support : la macle apparait comme un accident de croissance.

a) Une hypothèse pour les macles de croissance

Buerger représente ainsi la formation d'une macle :

Considérons la "surface de potentiel" (voir p.6), calculée pour le niveau atomique, non mis en place encore au-dessus de la face en cours de croissance. Elle comporte des puits de potentiel principaux, correspondant aux positions destinées aux atomes (positions minimales) et souvent aussi des puits de potentiel secondaires (positions subminimales) que l'on peut considérer comme des positions possibles, mais instables, pour les atomes de la structure. Si, pour une raison quelconque, les positions minimales sont en majorité occupées par des atomes étrangers adsorbés, ou si elles sont masquées par des molécules d'une impureté accidentelle, alors sans doute les atomes du cristal pourront se placer sur les positions subminimales restées libres.

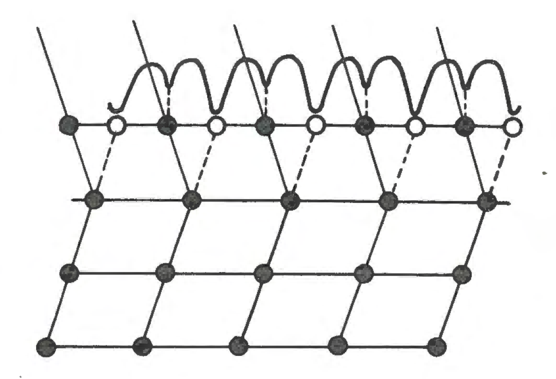


Fig. 128. - Explication d'une macle d'après Buerger.

L'alignement de ces positions subminimales avec les positions minimales de la couche précédente détermine une déviation des forces réticulaires et la croissance se poursuit dans les couches suivantes en obéissant à ce nouvel alignement. C'est un nouveau réseau, associé au premier, qui est apparu. La couche de croissance sur laquelle s'est produit cet "accident" de croissance est le plan d'accolement des deux cristaux ou plan de macle.

Cette représentation schématique du phénomène sous-entend :

1°) que les positions subminimales sont toujours placées en des points dont la symétrie est particulière par rapport aux positions minimales. Nous allons voir en effet que les lois géométriques d'association des deux cristaux sont particulièrement nettes.

2°) que la surface de séparation des deux cristaux est toujours un plan cristallin, et un plan de croissance d'indices simples.

b) Surface de séparation des cristaux maclés

Il est un fait que très souvent les cristaux maclés sont séparés par un plan de macle net et que ce plan est un plan principal (selon Bravais). Mais ce n'est pas toujours le cas : nous verrons des cas (dans la macle du péricline voir p. 201), où le plan de macle n'est pas un plan réticulaire, et par conséquent où il ne peut être un plan de croissance. Très souvent, les deux cristaux s'interpénètrent étroitement et la surface d'accolement n'est plus un plan : elle n'a même plus de définition géométrique (voir p. 81).

Sans doute doit-on parler d'une transition de macle et non d'une surface de séparation et doit-on étudier celle-ci comme un cas de dislocations (voir livre IV), particulièrement stables du fait des conditions géométriques qu'elles réalisent. Nous verrons quelques détails de cette conception au sujet des macles mécaniques (livre IV)

DÉFINITION GÉOMÉTRIQUE DES MACLES (FRIEDEL)

Haüy avait déjà remarqué que les faces d'un des cristaux maclés peuvent facilement recevoir des notations simples rapportées au trièdre de référence de l'autre cristal. Nous dirons aujourd'hui que les cristaux maclés semblent avoir un réseau commun. Nous allons voir que ce "réseau de macle" possède une symétrie en général supérieure au réseau du cristal (1).

Nous nous servirons de la classification de Friedel. Celui-ci distingue :

1°) Les macles par mériédrie : le réseau de macle est le réseau cristallin lui-même, mais le motif qui est toujours mérièdre, dans ce cas, présente deux ou plusieurs orientations possibles, et chaque cristal correspond à une orientation déterminée du motif.

2°) Les macles par mériédrie réticulaire : le réseau de macle est un réseau multiple du réseau cristallin et peut être caractérisé par une maille multiple. La maille simple peut avoir deux ou plusieurs orientations dans ce réseau multiple, et chaque cristal correspond à une orientation du réseau cristallin.

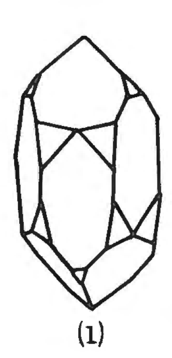
3°) Ces relations peuvent n'être qu'approchées. Ce sont les cas que Friedel appelle macles par pseudomériédrie ou par pseudomériédrie réticulaire : ces derniers sont, de beaucoup les plus fréquentes.

a) Exemples de macles par mériédrie

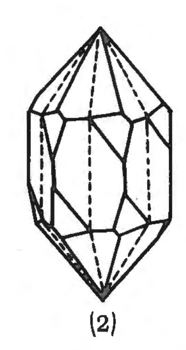
1°) Exemple : Quartz α - macle des opticiens (ou du Brésil). Le quartz appartient à l'hémiédrie énantiomorphe rhomboédrique. Sa

(1) Conformément au principe de Curie, la symétrie obtenue doit être égale ou supérieure à celle du cristal.

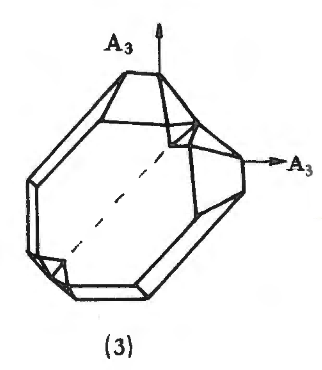
structure est définie par un motif hémièdre "droit" ou "gauche" (cela correspond au sens de son pouvoir de rotation)(voir livre I).



(1)



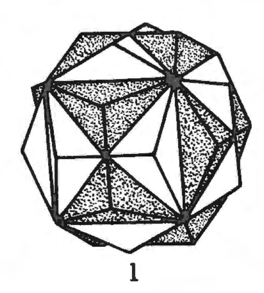
(2)



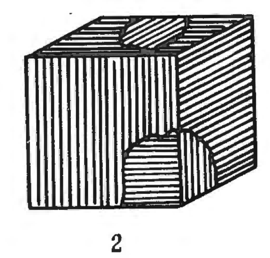
(3)

Fig. 129. - Macles du quartz
1°) du Brésil (des opticiens),
2°) de l'Oisans (des physiciens),
3°) de La Gardette (pseudoméridrie réticulaire).

Dans la macle du Brésil, les deux orientations se trouvent dans le même réseau cristallin : les formes extérieures du cristal paraissent celles d'un cristal unique, mais le cristal comprend des parties "droites" et des parties "gauches" qui s'interpénètrent étroitement



1



2

Fig. 130. - Macles de la pyrite Fe S_2 (hémi-centrie cubique)
1°) croix de fer sur une forme $\frac{1}{2}b^2$ (pyritoèdre)
2°) la même macle sur un cube triglyphe.

(pas de plan de macle). La macle ne peut être mise en évidence que par les figures de corrosion (voir p.216) et par l'étude optique du pouvoir rotatoire. L'aspect extérieur du cristal ne permet que rarement de se prononcer. Il faut pour cela que le cristal possède à la fois, des faces plagièdres droites et gauches (fig. 129)

Les améthistes présentent généralement des plages alternativement droites et gauches emboitées les unes sur les autres (1).

(1) La macle des physiciens (voir p.81) est aussi une macle par mériédrie.

2°) Exemple : Pyrite (Fe S_2) - macle de la croix de fer

La pyrite appartient à l'hémièdrie centrée cubique. Ici aussi le motif hémièdre peut présenter dans le réseau les deux orientations complémentaires.

Dans la macle, les deux orientations se présentent et forment des régions qui s'interpénètrent, comme dans les cas du quartz. Lorsque la pyrite a une forme holoèdre (cube), cela ne se traduit pas sur la forme extérieure, sauf, si les faces du cube sont striées (pyrites triglyphes).

Si la pyrite présente une forme hémièdre (pyritoèdre $\frac{1}{2}b^2$), les deux formes s'interpénètrent et donnent une apparence extérieure rappelant la décoration allemande de la croix de fer.

La forme maclée parait être holoèdre.

Avec les espèces tétartoèdres, on peut prévoir 4 orientations possibles du motif, dans le même réseau.

b) Exemples de macles par mériédrie réticulaire

1°) Calcite CO_3 Ca - macle a^1. La calcite appartient à l'holoédrie rhomboédrique. Tout réseau rhomboédrique possède un réseau multiple hexagonal ; mais, dans ce réseau hexagonal, le réseau rhomboédrique peut avoir deux orientations complémentaires (voir livre 1).

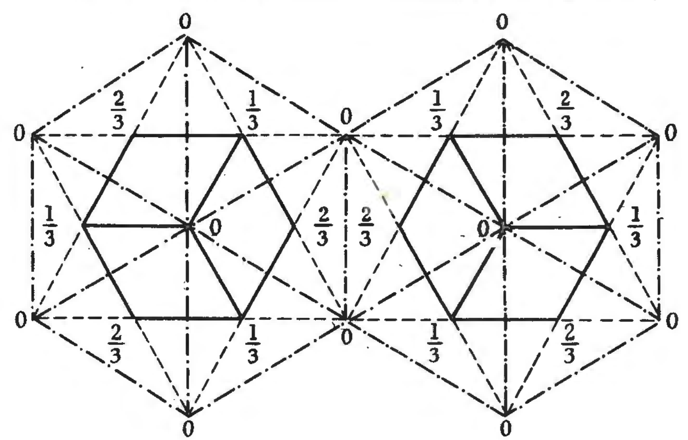


Fig. 131 a. - Macle a^1 de la calcite
Les 2 rhomboèdres complémentaires ont la même maille multiple hexagonale.

Dans la macle a^1, les deux cristaux sont accolés suivant le plan (111) - ou a^1 - Chacun présente l'une des deux orientations possibles. On dit encore qu'ils dérivent l'un de l'autre par une rotation de 60° autour de l'axe ternaire.

Le plan de macle parait être un plan de symétrie supplémentaire perpendiculaire à A_3 (comme dans une hémiédrie trigonale).

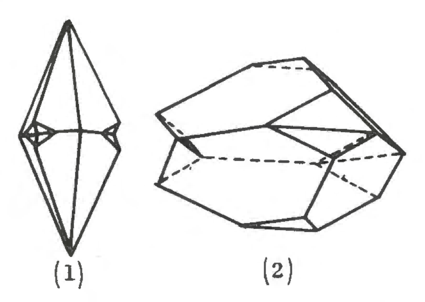


Fig. 131 b. - Macle a de la calcite
1°) scalénoèdre d^2 maclé,
2°) rhomboèdre maclé.

2°) <u>Exemple</u> : macle des spinelles, macle de la fluorine (tous deux cubiques). Les cristaux cubiques peuvent présenter le type précédent de macle, suivant un quelconque de leur axe A_3 : pris suivant un de ces axes, les réseaux cubiques sont des cas particuliers des réseaux rhomboédriques (voir livre I).

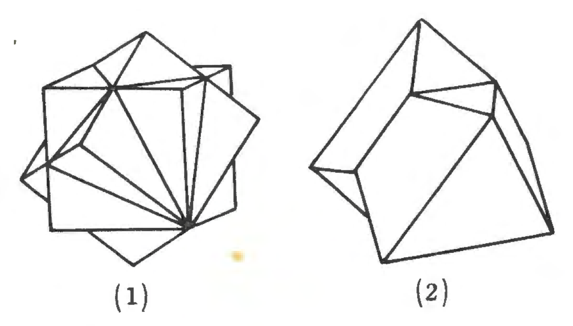


Fig. 132. - Macles a^1 dans le système cubique
1°) interpénétration de cubes dans la fluorine
2°) accolement d'octoèdres dans le spinelle.

On dit que la macle est du type spinelle, quand il y a un plan de macle visible, du type fluorine, quand il y a interpénétration des deux cristaux.

c) Exemples de macles par pseudohémiédrie

Ce type de macle se présente lorsque le réseau cristallin a presque la symétrie d'un autre réseau (de symétrie supérieure). Ainsi les feldspaths plagioclases (Na_x Ca_{1-x}) $[Si_{2+x}\ Al_{2-x}\ O_8]$ sont tricliniques mais presque monocliniques ($\alpha \simeq 87°$).

1°) <u>Macle de l'albite</u> : Deux réseaux tricliniques peuvent s'accoler ensemble suivant le plan g^1 (010) et possèdent alors, au contact, un réseau monoclinique presque commun.

Les deux cristaux maclés sont symétriques par rapport au plan de macle (010) et les faces p (001) forment une gouttière très évasée (gouttière de l'albite).

Cette macle est fréquemment polysynthétique et les cristaux des feldspaths plagioclases des roches éruptives présentent, le plus souvent, en plaque mince, l'aspect maclé en lamelles hémitropes nombreuses et fines.

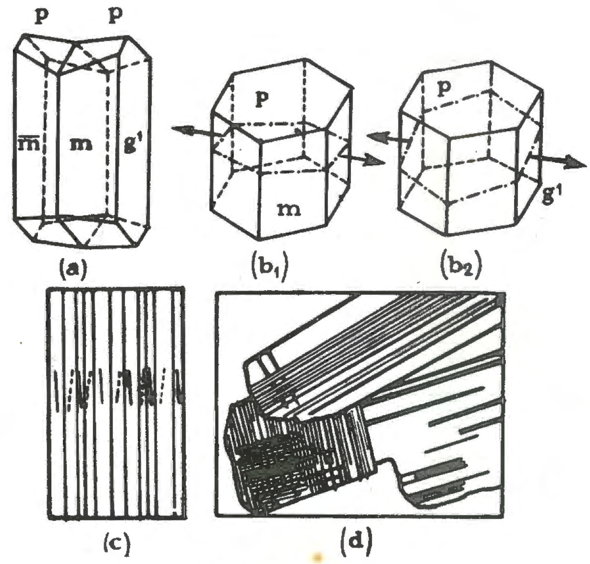


Fig. 133 et 134

a) macle de l'albite
b1) plan de section rhombique de l'albite $Si_3\ Al\ O_8\ Na$
b2) plan de section rhombique de l'anorthite $Si_2\ Al_2\ O_8\ Ca$
c) lamelles hémitropes et direction d'extinctions (macle de l'albite, section $\perp g^1$)
d) aspects de feldspaths maclés dans une roche (plaque mince).

Le cristal est formé de nombreuses lamelles assemblées suivant les lois de l'albite, et les deux sortes de lamelles ne s'éteignent pas "entre nicols croisés", pour la même orientation du cristal.

Si la section du cristal est perpendiculaire au plan g^1 ; les deux directions d'extinction sont symétriques par rapport aux traces des plans de macle. Comme cet angle varie avec la composition du plagioclase, la mesure de l'angle d'extinction permet de caractériser chimiquement le feldspath.

2°) Macle du péricline (variété d'albite)

La macle de l'albite fait apparaitre le plan de symétrie monoclinique, mais pas l'axe binaire ; la macle du péricline fait apparaitre l'axe binaire, mais pas le plan de symétrie. Elle détermine une "gouttière" des plans g^1.

On définit cette macle en disant que les deux réseaux dérivent l'un de l'autre par rotation de 180° autour de l'axe [010], qui devient l'axe A_2 de la macle.

Les deux cristaux s'accolent suivant un plan de macle qui n'est pas un plan réticulaire.

Ce plan passant par [010] est appelé le "plan de section rhombique" de la maille. Il est défini par la rangée [010] et par la droite inscrite dans g^1 (010), qui est normale à [010]. La section de la maille par ce plan est un rectangle (1) (voir livre I).

La propriété de ce plan est d'être le plan qui passe à proximité du plus grand nombre de noeuds (Friedel).

L'angle que fait ce plan avec le plan (001) (plan p de clivage) est très sensible aux variations minimes des angles α β γ de la maille triclinique. En mesurant l'angle de ce plan avec la trace des clivages p, on peut caractériser chimiquement le plagioclase.

Comme la macle de l'albite, la macle du péricline est le plus souvent polysynthétique ; elle apparait, en plaques minces, par des lamelles hémitropes souvent très nombreuses et serrées ; les extinctions des deux sortes de lames sont symétriques si la section du feldspath est perpendiculaire à (010) (2).

d) Exemples de macles par pseudohémiédrie réticulaire

Ce sont les cas de beaucoup les plus fréquents. Les réseaux simples des deux cristaux maclés, possèdent à leur contact, un réseau multiple presque commun.

1°) Macles du rutile et de la cassitérite.

Ces deux espèces ont la même structure et les mêmes macles. Celles-ci résultent du fait que la maille quadratique possède une maille multiple presque hexagonale de multiplicité 2.

rutile TiO_2 $\left\{ \begin{array}{l} c = 2.89 \text{ Å} \\ a = 4.49 \end{array} \right.$ $\frac{c}{a} = 0,64$ cassitérite SnO_2 $\left\{ \begin{array}{l} c = 3.16 \text{ Å} \\ a = 4.72 \text{ Å} \end{array} \right.$ $\frac{c}{a} = 0,67$

(1) Si l'on adopte la maille d'Haüy la section de la maille par ce plan est un losange (rhombos en grec).

(2) Macles de l'albite et du péricline peuvent coexister : c'est le cas de la variété microcline (feldspath potassique). Les lamelles hémitropes sont entrecroisées, et apparaissent comme un croisillonnement très fin de stries perpendiculaires, lorsque le cristal est coupé parallèlement à (100).

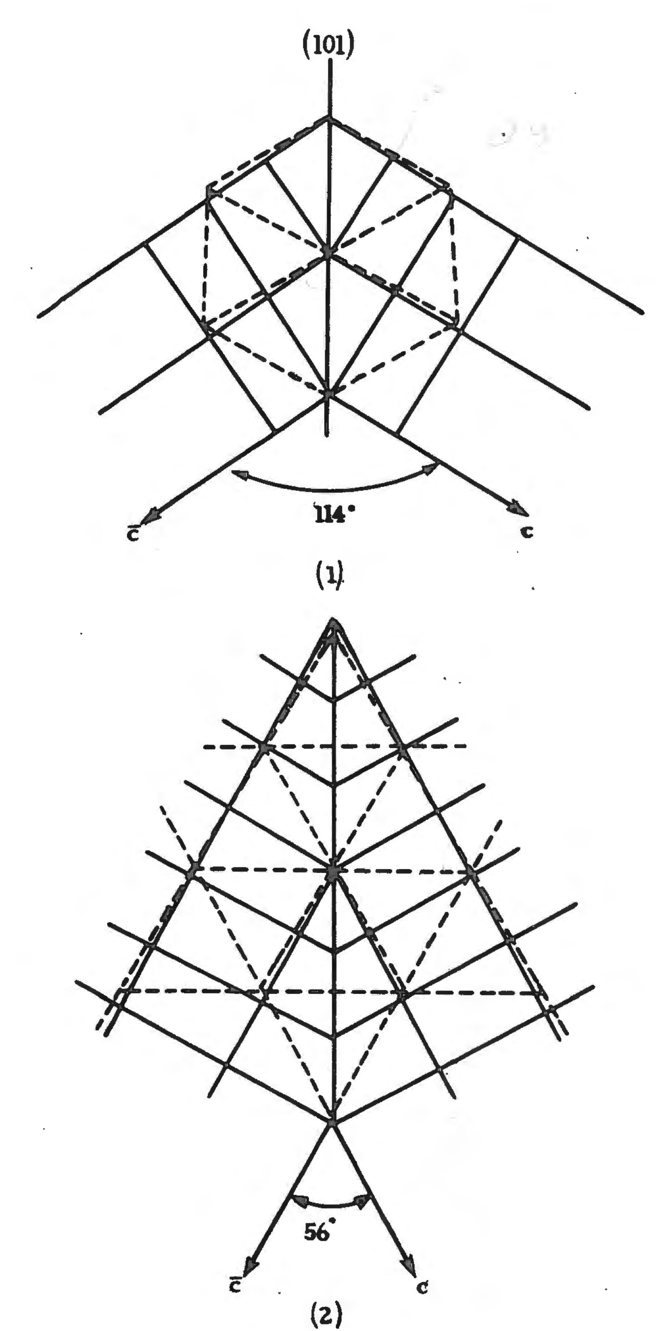
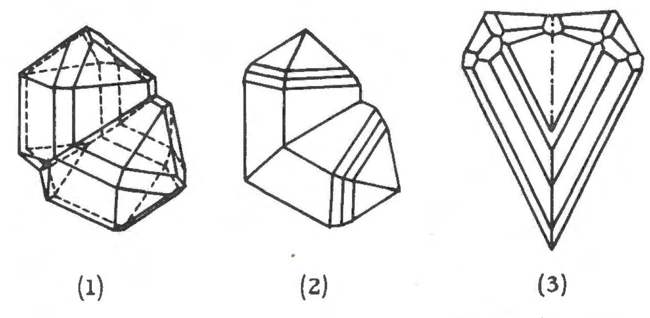


Fig. 135 a. - Macles du rutile
(1) en genou
(2) en papillon
(réseau hexagonal en pointillé)

La maille hexagonale multiple correspondrait en rapport :

$$\frac{c}{a} = 0,577 \ (= \frac{\sqrt{3}}{3}) \ \text{(fig. 135 a)}$$

a) Un premier type de macle fait apparaitre les plans de symétrie M' de cette maille hexagonale : les deux cristaux sont accolés par les plans (101) du réseau quadratique, et sont symétriques par rapport à ce plan de macle. Les axes quaternaires des deux cristaux forment un angle d'environ 120°, exactement 120°30' : c'est la macle en genou. Elle est très fréquente dans la cassitérite où elle est caractérisée par le "bec" formé par les faces (101) des pyramides terminales (bec d'étain).

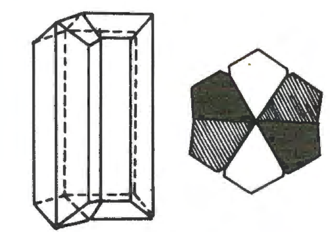


(1) (2) (3)

Fig. 135 b. - Macles en genou : (1) cassiterite, (2) rutile. Macles en papillon : rutile (3).

b) Un deuxième type de macle fait apparaitre les plans M'' de la maille hexagonale multiple. Les deux cristaux sont accolés suivant le plan (301) du réseau quadratique, et sont symétriques par rapport à ce plan de macle. Les axes quaternaires font un angle d'environ 60°. C'est la macle "papillon".

Dans ces divers types de macle, le réseau hexagonal multiple est presque commun aux deux cristaux, au voisinage du contact.



(1) (2)

Fig. 136. - Macles m de l'aragonite
(1) 2 individus en crête de coq,
(2) 3 individus en prisme hexagonal (coupe).

2°) Un cas plus simple est présenté par les cristaux orthorhombiques de l'aragonite (CO_3 Ca), de la marcassite (Fe S_2) etc... dont les mailles bases centrées sont presque hexagonales. Les plans de macle sont (110) dans les deux cas et donnent des ensembles d'apparence hexagonale ou en "crête de coq".

3°) Macles de l'orthose feldspath K $[Si_3 \ Al \ O_8]$ monoclinique.

L'orthose (et les autres feldspaths) présentent des macles simples caractéristiques. La plus fréquente est la macle de Carlsbad, définie

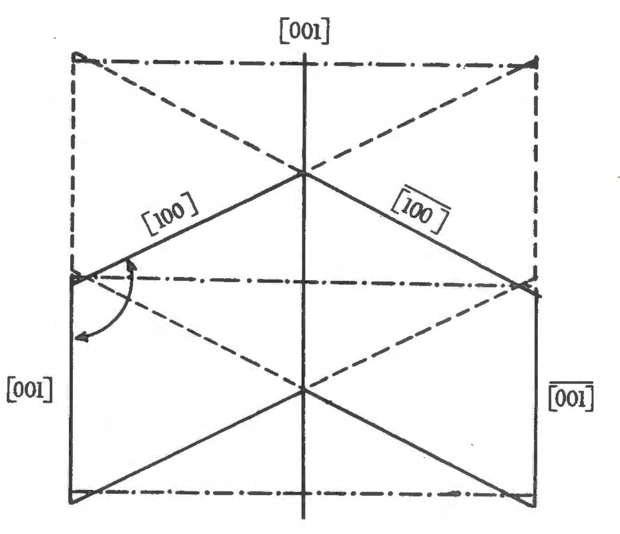
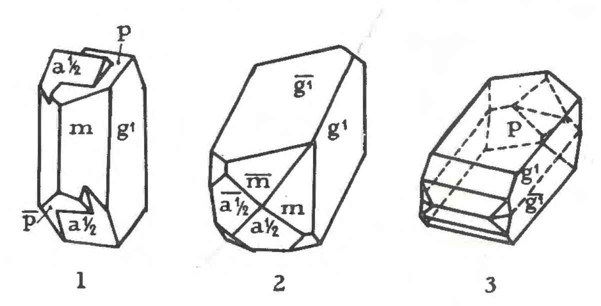


Fig. 137 a. - Macle de Carlsbad
2 réseaux maclés (en traits-points : maille multiple orthorhombique).

de la manière suivante. Les deux cristaux dérivent l'un de l'autre par rotation de 180° autour de la rangée [001]. Les cristaux sont accolés suivant le plan h^1 (100) qui est plan de symétrie de la macle ou plus souvent encore par interpénétration suivant le plan g^1 (010).



1 2 3

Fig. 137 b. - Macles de l'orthose
1°) de Carlsbad, 2°) de Bavano, 3°) de Manebach.

La maille multiple presque commune aux deux cristaux est orthorhombique.

La macle de Manebach est caractérisée par un accolement suivant p (001).

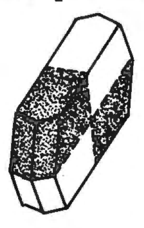
La macle de Baveno est caractérisée par un plan d'accolement $e^{\frac{1}{2}}$ (210).

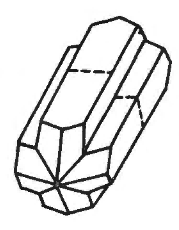
4°) Macles de zéolithes

Les zéolithes, comme la christianite ou phillipsite, présentent fréquemment un ensemble de macles caractéristiques.

La maille est monoclinique, une première macle (001) donne un ensemble de symétrie orthorhombique. Deux de ces ensembles maclés suivant les plans e^1 (011), qui sont presque perpendiculaires donnent un ensemble quadratique. Ces ensembles quadratiques se maclent perpendiculairement les uns aux autres pour former des croix à 6 branches rectangulaires. Cet ensemble de 12 individus a une symétrie cubique.

Les macles sont fréquentes dans beaucoup d'espèces naturelles, si fréquentes qu'elles permettent souvent de les caractériser.





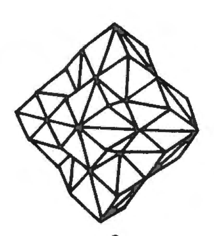


Fig. 138. - Macles de la phillipsite (zéolithe)
1°) 2 individus (macle orthorhombique)
2°) 4 individus (macle quadratique)
3°) 12 individus (macle cubique).

Par ailleurs, dans l'industrie des gros cristaux, c'est un accident de cristallisation redouté, car la macle se produit quelquefois sans cause apparente, et les cristaux maclés sont à rejeter : ainsi en est-il pour les macles du titanate de baryum, ferroélectrique.

B - LES FIBRES

Les fibres minérales sont des associations de cristallites très fins (quelques dizaines d'Angstroms par exemple) et très longs (depuis plusieurs centaines d'Angstroms à quelques microns), caractérisées par le parallélisme de l'unique rangée [001] d'allongement (parallélisme à une dimension) toutes les orientations sont possibles autour de cette unique rangée (1).

(1) A ne pas confondre avec une macle "monopériodique", dont les cristaux s'associeraient par une seule rangée de leur réseau.

Les fibres typiques sont celles des amiantes ou asbestes. Ce sont des silicates appartenant à diverses familles :

1°) Amphiboles, comme les trémolites, amosites, crocidolites, etc...

2°) Serpentines, comme les chrysotiles, antigorites.

3°) Argiles magnésiennes, comme les sépiolites, etc...

D'autres minéraux se présentent ainsi sous forme de fibre : brucite, [$Mg(OH)_2$] sous sa forme némalite, quartz sous la forme calcédoine, etc...

Par une extension abusive, on dit que certains minéraux sont fibreux lorsqu'ils se présentent sous forme de cristaux très fins et très allongés (exemple : rutile fibreux) : une véritable fibre donne, même sous un diamètre de l'ordre du 10e de mm (1), sans qu'on la fasse tourner autour de son axe, un cliché de diffraction des rayons X analogue à celui d'un cristal tournant (cliché de Bragg voir livre III). Un cristal "fibreux" si on ne le fait pas tourner, donnera un cliché non symétrique de cristal immobile, formé d'un petit nombre de taches de diffraction (un cliché de Laüe "monochromatique"). Les taches d'un cliché de fibres sont élargies et souvent floues par suite de la finesse des cristallites. Celles d'un cristal fibreux restent fines et nettes. Entre ces deux termes extrêmes, toutes les transitions sont possibles.

Les fibres organiques sont très analogues aux fibres minérales mais moins parfaites. On les considère comme formées de cristallites allongées (par exemple : 60 Å de diamètre pour 400 Å de longueur), approximativement parallèles à la même direction et maintenus les uns contre les autres par une "phase colloidale" de même nature chimique.

EXEMPLES : celluloses naturelles ou artificielles, kératines des poils ou de la laine, fibroïne de la soie, et les nombreuses fibres synthétiques. Les clichés de rayons X, présentent en général un fond continu dû à ce ciment colloidal et l'on peut évaluer la teneur en cristallites en faisant le rapport de la somme des intensités des taches, à l'intensité intégrée du fond continu.

De plus, conséquence de leur orientation approximative (et non pas rigoureuse), les taches de diffraction ont la forme d'arcs d'autant plus allongés que l'orientation est moins bien déterminée : la mesure de la longueur de ces arcs permet de se faire une idée assez précise sur le degré d'orientation des cristallites.

(1) Au diffractographe électronique on a pu obtenir des clichés de diffraction des électrons, de même nature que ceux que l'on obtient avec les rayons X, mais avec des fibres d'épaisseur inférieure au micron.

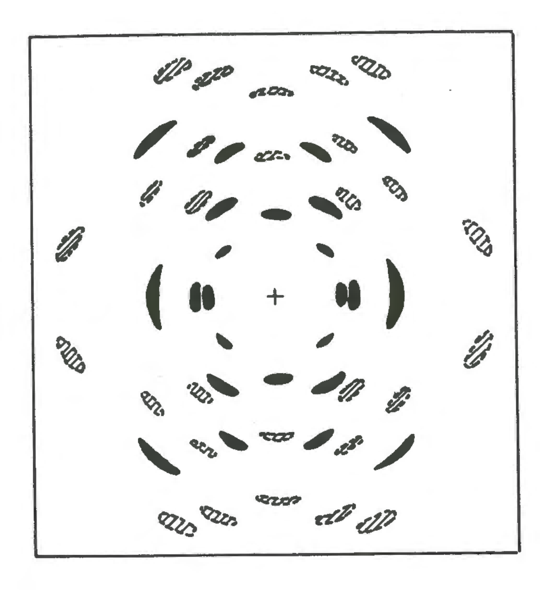


Fig. 139. - Cliché de diffraction d'une cellulose.

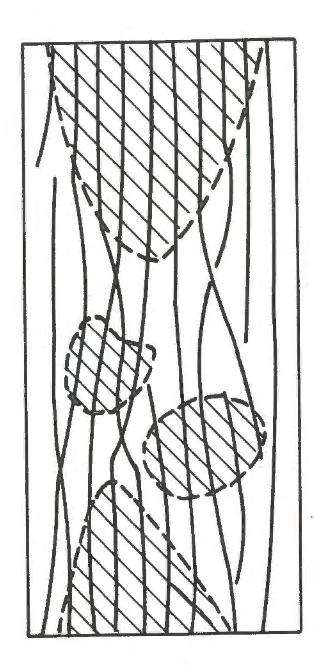


Fig. 140. - Schéma représentant le passage des domaines de Bragg (hachuré) aux domaines amorphes.

Ces arcs sont en général fortement élargis et assez flous par suite des faibles dimensions des cristallites (voir livre III). (fig. 139).

Il n'est pas rare qu'ils se continuent en anneaux de Debye-Scherrer de faible intensité qui montrent que toutes les orientations sont possibles, avec une orientation préférentielle parallèle à l'axe de la fibre.

On ne se fait pas une idée précise de la façon dont les cristallites sont assemblés dans une fibre minérale.

Dans une fibre organique, on admet que les chaines qui constituent les grosses molécules polymérisées (exemple $[C_6 H_{12} O_6]_n$ = cellulose), s'ordonnent dans certains domaines limités, de façon à réaliser l'ordre tripériodique d'un cristal. Ces domaines limités sont l'équivalent des cristallites. On prefère toutefois leur donner le nom de "domaine de Bragg", car, ayant une structure tripériodique, ils diffractent les rayons X suivant la loi de Bragg (voir livre III). Ce vocable n'implique pas, comme celui de cristallite, que ces domaines sont géométriquement limités à la manière de petits cristaux. En fait, les chaîne beaucoup plus longues que les domaines de Bragg, passent d'un domaine à l'autre, en les liant entre eux. Mais, entre les domaines de Bragg, elles ne sont plus parfaitement ordonnées : ce sont les domaines amorphes. Ainsi l'on passe insensiblement d'un domaine de Bragg à un domaine amorphe et il n'y a pas de délimitation nette entre ce qu'on appelle par abus de langage, les deux phases de la fibre : la "phase" cristallisée et la "phase" colloïdale (fig. 140).

C - ÉPITAXIE

DEFINITION ET EXEMPLE

L'épitaxie résulte de la croissance orientée d'un cristal sur un autre cristal appartenant à une espèce minérale différente.

Les relations entre les deux cristaux accolés doivent pouvoir être définies géométriquement, et se retrouver identiquement dans des cas fréquents.

La cohésion entre les deux cristaux épitaxiques est forte, souvent comparable à celle de deux cristaux maclés (voir chap. IX).

L'exemple classique est celui de la croissance orientée du nitrate de soude NO_3 Na sur la calcite CO_3 Ca.

Sur un clivage frais de calcite (clivage p), on dépose une goutte chaude de solution saturée de nitrate de soude qu'on laisse refroidir. De petits cristaux de NO_3 Na apparaissent sur la face cristalline de la calcite, tous orientés de la même façon.

D'ordinaire, la solution saturée de nitrate de soude cristallise avec beaucoup de retard. Si, dans les mêmes conditions de refroidissement, on observe comment se comporte la goutte déposée sur la calcite et la goutte déposée sur une lame de verre propre, on constate que les petits cristaux (orientés) apparaissent beaucoup plus rapidement sur la calcite, que sur le verre.

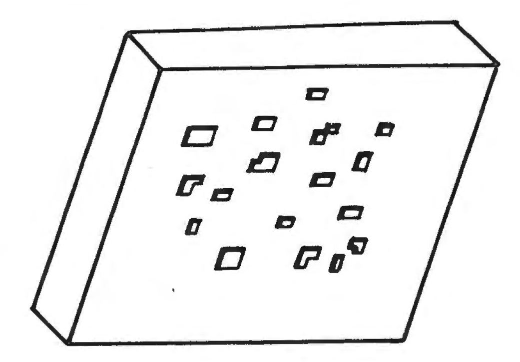


Fig. 141. - Epitaxie de nitrate de sodium sur la calcite.

Une analyse plus soignée montre d'ailleurs que les petits cristaux ne sont pas strictement parallèles les uns aux autres, mais que les uns sont parallèles à l'une des arêtes, les autres à l'autre arête de la calcite. La différence d'orientation est de l'ordre du degré.

L'orientation du nitrate de soude par la calcite s'explique par la similitude des deux structures : CO_3Ca et NO_3Na ont la même structure et les mailles (rhomboédriques) sont très peu différentes :

CO_3Ca	$a = 6{,}36$ Å	NO_3Na	$a = 6{,}32$ Å	(voir livre I)
	$\alpha = 46°6'$		$\alpha = 47°15'$	

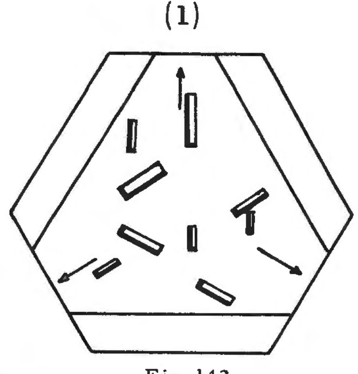
On peut admettre l'explication suivante :

Représentons, au-dessus de la face p de la calcite : dans la maille précédente, p prend la notation : (112) et, à la distance d_{112}, l'énergie potentielle des ions + (ou des ions -) par une surface de potentiel. Là où devrait se trouver les ions Ca^{++}, la surface de potentiel présente des puits de potentiel. Les ions Na^+ de la solution de nitrate seront adsorbés sur ces points. Il en est de même pour les ions NO_3^-, adsorbés sur les positions de CO_3^-. Ainsi la couche d'ions adsorbés présente la structure à deux dimensions d'un germe du cristal de NO_3Na. Le cristal va croitre à partir de ces germes, dès qu'ils seront formés d'un nombre suffisant d'ions, et d'une épaisseur suffisante (germes critiques). Cela explique que la sursaturation de la solution de nitrate de soude ne puisse se maintenir longtemps au contact de la calcite. Cela explique aussi que tous les cristaux soient orientés de la même façon (à la différence des mailles près).

Mais il n'est pas utile, pour qu'il y ait épitaxie, que les structures et les mailles des deux cristaux soient aussi semblables que dans le cas précédent. Il suffit que les ions (ou atomes, ou molécules) adsorbés sur la face du cristal-support, puissent servir de germe au cristal épitaxique : pour cela il faut que la topographie des sites d'adsorption sur le support se superpose avec suffisamment d'exactitude à celle des sites structuraux sur le plan d'accolement du cristal épitaxique.

La première condition nécessaire mais non suffisante est que les réseaux plans des faces d'accolement dans les deux cristaux aient deux périodes identiques ou presque semblables. Ces mailles peuvent être des mailles simples ou des mailles multiples.

EXEMPLE : rutile, TiO_2 quadratique ; $a = b = 4{,}49$ Å . $c = 2{,}89$ Å sur oligiste, Fe_2O_3-α rhomboédrique : $a = b = 5{,}41$ Å ,$\alpha = 55°17'$. Plans d'accolement (100) du rutile sur (111) de l'oligiste.



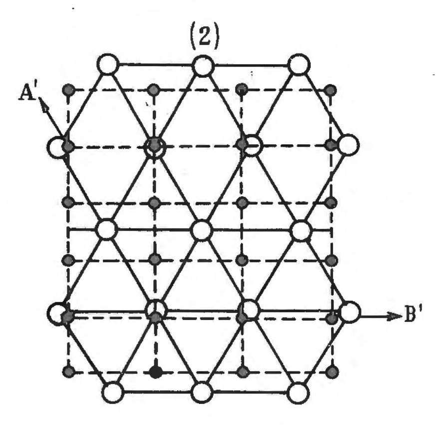
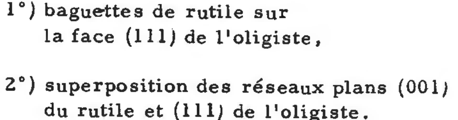


Fig. 142

O ions Fe de l'oligiste (111)
● ions Ti du rutile (101)


1°) baguettes de rutile sur la face (111) de l'oligiste,

2°) superposition des réseaux plans (001) du rutile et (111) de l'oligiste.

Mailles planes communes : maille hexagonale $A = 5{,}02$, $\gamma = 120°$ de l'oligiste ; maille pseudohexagonale du rutile ; $A' = 9{,}70$ Å $B' = 4{,}49$ Å $\gamma' = 117°22'$.

Il s'agit ici de deux mailles multiples dont les dimensions sont à peu près superposables : l'écart relatif est de :

entre A et A' : 3,4 %
entre B et B' : 5,3 %
entre γ et γ' : 2°38'
et 12 % entre les surfaces (aires des mailles planes).

EXEMPLE : <u>iodure d'ammonium cubique</u> sur un clivage p du mica monoclinique.

Plans d'accolement (001) du mica et (111) de l'iodure.

Mailles planes communes hexagonales.

$A = B = 5,12$ Å $\gamma = 120°$ de l'iodure
$A' = B' = 5,17$ Å $\gamma' = 120°$ du mica

Un détail intéressant montre que tous les plans de clivage du mica ne sont pas entièrement identiques : sur certaines plages, les pointements ternaires de NH_4I sont orientés dans un sens et, sur d'autres plages, ils présentent tous l'orientation complémentaire.

Ces plages sont souvent séparées par une déchirure visible du clivage : on passe d'un feuillet de clivage sur un autre.

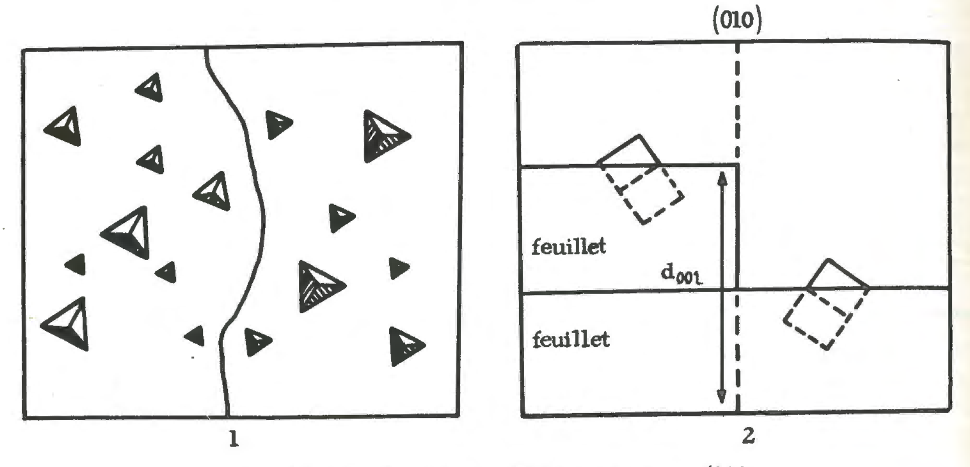


Fig. 143. - Orientation de NH_4I sur le mica (111)
1) deux orientations complémentaires
2) chaque orientation concerne un feuillet différent du mica.

De même, lorsque, sans détacher complètement les lames de clivage, on introduit la solution d'iodure entre elles, les cristaux qui se fixent sous le feuillet supérieur présentent des pointements symétriques de ceux qui se fixent sur le feuillet inférieur : ceci démontre l'existence dans la structure monoclinique du mica, d'un plan de glissement (g^1) : chaque feuillet remplit une demi-période suivant la direction c et provient du précédent par symétrie par rapport à ce plan, accompagné d'un glissement $\frac{1}{2}\vec{c}$.

Le mica est un cristal-support idéal, à cause de la possibilité d'obtenir facilement des clivages frais. L'échelle suivante montre, comment les halogénures alcalins sont orientés par le mica (couche

mince, dépôts par sublimation, Schultz 1951). On voit que la marge d'accord peut être quelquefois très large (K F). Li F s'oriente différemment, son réseau s'accorde à celui du lit de silicium du mica (voir figure 144 a).

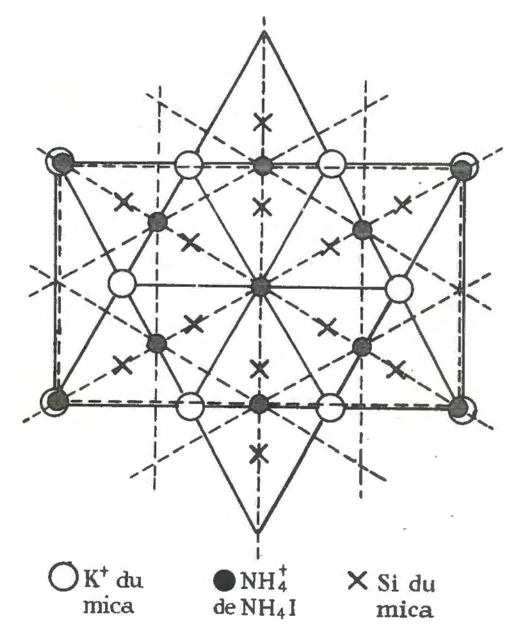


Fig. 144 a. - Superposition des réseaux : $[NH_4]^+$ de NH_4I (111) et K^+ du mica (001).

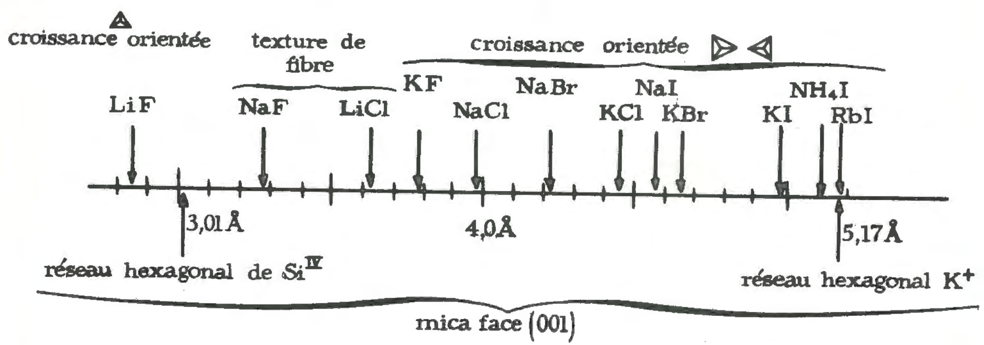


Fig. 144 b. - Correspondance des périodes hexagonales des halogénures alcalins dans leurs plans (111) et des périodes hexagonales du mica dans le plan (d'après Schültz).

Na F et Li Cl ne sont orientés que dans une direction : la rangée [111] est normale au plan hexagonal (001) du mica. Ils peuvent prendre n'importe quelle orientation autour de cette normale : la couche mince a une structure de fibre (voir p. 204).

On a aussi défini et observé des cas d'épitaxie "monopériodique" pour lesquels l'accord des 2 cristaux ne se fait que selon une rangée ; exemple : le bromure mercurique sur l'euclase (Be (Al OH) Si O_5 monoclinique - Monier 1954).

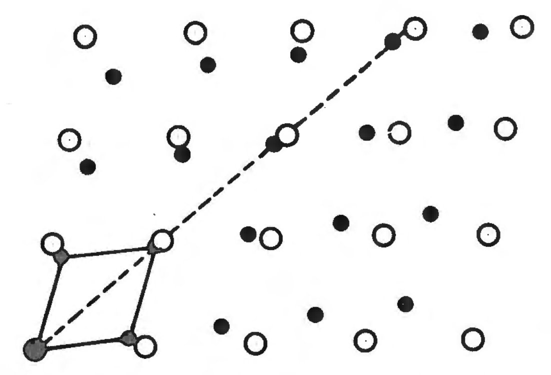


Fig. 145. - Exemple d'épitaxie monopériodique (d'après Monier) inscriptions : en noir le réseau de bromure mercurique (010), en blanc le réseau de l'euclase (010).

On voit, par ces divers exemples, que l'accord entre les mailles planes des deux cristaux accolés est souvent loin d'être parfait. C'est parce que les premières couches du germe du cristal épitaxique peuvent subir des distorsions importantes. La cohésion entre les cristaux s'en ressent, ainsi que la perfection de l'orientation.

D'après Monier, la cohésion et l'orientation sont meilleures lorsque les plans des deux espèces minérales sont "verrouillés" l'un sur l'autre par des groupes d'atomes semblablement liés, ces liaisons fortes étant contenues dans chacun des plans, ou peu obliques par rapport à ces plans

De nombreuses épitaxies sont observées entre cristaux moléculaires entre cristaux ioniques et cristaux moléculaires, entre cristaux ioniques et cristaux métalliques. Dans ces cas l'épitaxie dépend des champs de force de Van der Waals, et nous devons considérer, à la surface du cristal support, le potentiel de ces forces (fig. 27).

Ainsi on a observé des métallisations épitaxiques de cristaux ioniques :

EXEMPLE (Dunnings Rhodin 1949) : couches Al de 1/10° µ sur les halogénures alcalins :

Al/Na Cl ⟶ (111)/(111) ⟶ 2,85 Å/2,83 Å
80 % aluminium orienté

Al/Li F ⟶ (111)/(111) ⟶ 2,85 Å/2,84 Å
55 % aluminium orienté

EXEMPLE : parmi les très nombreuses orientations de cristaux organiques sur des cristaux ioniques qui ont été observées :

Para-amino-phénol (cristal moléculaire) sur la calcite et sur le mica (Monier 1954).

Dans toutes ces expériences, on peut considérer que le cristal support joue le rôle d'un véritable germe de cristallisation.

Ainsi, en solution dans l'eau, le bromure de potassium cristallise sous sa forme hydratée K Br, H_2O, orthorhombique. Mais sur un clivage frais de galène Pb S cubique, c'est la forme cubique anhydre K Br qui se dépose épitaxiquement.

Un cristal support convenablement choisi permet de faire cesser un état de sursaturation : c'est l'un des procédés employés pour provoquer la formation de nuages et la précipitation de pluies artifi-

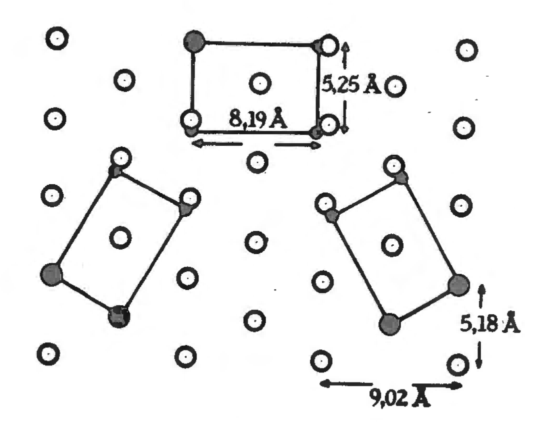


Fig. 146. - Para-aminophénol sur mica (3 orientations possibles) (d'après Monier)
en noir : réseau (100) du p-aminophénol
en blanc : réseau (001) hexagonal du mica.

cielles : on envoie dans l'atmosphère des fumées d'iodure d'argent (Ag I hexagonal, a = 4,58 Å). Si cette poussière microcristalline rencontre une couche d'air froid sursaturée en eau, elle provoquera la formation épitaxique de germes de glace (H_2O hexagonale, a = 4,5 Å), donc la formation de nuages qui pourront donner plus loin de la pluie.

L'épitaxie rend compte également des relations qui, quelquefois, peuvent exister entre le métal et la couche d'oxyde formée à sa

surface par contact avec l'air ou des solutions oxydantes : ces phénomènes jouent alors un rôle important dans les processus de corrosion.

L'accord entre les dimensions d'une molécule (vapeur ou solution liquide) et les dimensions d'un plan cristallin d'un cristal support peut expliquer également certains caractères cinétiques dans les phénomènes de catalyse hétérogène, dans les phénomènes de croissance des cristaux (voir p. 182) en phase fluide. Ce phénomène apporte une explication des formes de croissance en phase solide (figure de Wiedmannstaetten, précipité eutectoide, voir le chap. VII).

APPENDICE

LA CORROSION

La corrosion est un phénomène d'une très grande importance au point de vue industriel : de très nombreuses études sont faites sur la corrosion des métaux, mais ce phénomène a aussi un grand intérêt minéralogique, tant au point de vue de l'altération des minéraux naturels dans leurs gisements, que comme un procédé remarquable de détermination des éléments de symétrie d'un cristal lorsque ses formes sont insuffisantes pour nous permettre de les reconnaitre.

La corrosion d'un cristal, c'est-à-dire l'attaque de sa surface par un agent extérieur, peut se traduire par la formation d'un composé soluble (ou volatil) et l'on observe alors l'apparition de figures de corrosion - ou par la formation d'un composé insoluble (ou non volatil), souvent susceptible de former, à la surface d'un cristal, une pellicule compacte ; c'est la pellicule de corrosion ou patine.

FIGURES DE CORROSION

Lorsque le produit de la réaction est un produit soluble, le cristal se dissout. On peut admettre que chaque face, chaque plan réticulaire possède une vitesse normale de dissolution, et que ces vitesses de dissolution sont plus ou moins symétriques des vitesses normales de croissance. Une face principale qui possède une faible vitesse de croissance possèdera aussi une faible vitesse de dissolution. Les grandes vitesses de dissolution correspondront aux plans caractérisés par une grande vitesse de croissance.

Ainsi les arêtes, qui mettent à jour des plans réticulaires d'importance secondaire, se dissolvent plus vite que les faces du cristal : le cristal s'arrondit en se dissolvant.

Mais le phénomène de dissolution n'est pas aussi simple que cela. La dissolution d'une face cristalline n'est pas un phénomène continu et

uniforme, susceptible d'être représenté par un vecteur vitesse, normal à sa surface. Lorsqu'on fait une attaque ménagée, de façon à pouvoir suivre le phénomène, on constate que l'attaque débute en des points disséminés sur la surface du cristal.

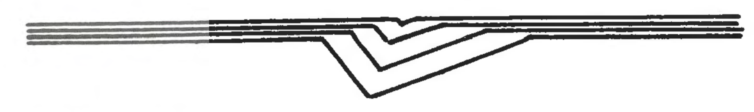
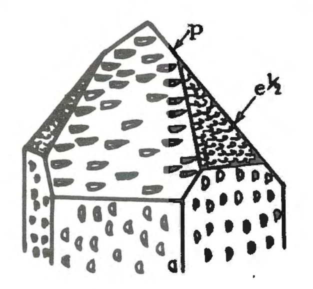


Fig. 147. - Formation d'une figure en creux (figure de corrosion).

On considère que ces points d'attaque correspondent à des défauts de la face cristalline : des impuretés incluses, des déformations locales du réseau ou encore des "dislocations" de réseau (voir livre IV). L'énergie libre du cristal en ces points est plus élevée que dans les régions de structure régulière, et la réaction chimique s'effectue à un niveau énergétique plus bas.



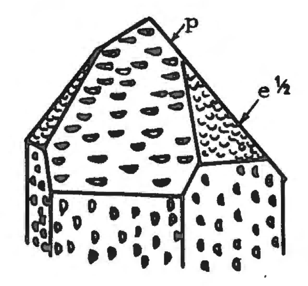


Fig. 148. - Figures de corrosion sur un quartz droit et sur un quartz gauche.

Cette première attaque met à jour des plans atomiques moins importants que celui qui constitue la face cristalline. Ils ont, par conséquent, des vitesses de dissolution très élevées : le point corrodé s'élargit en une figure en creux, que l'on nomme figure de corrosion.

Souvent la figure de corrosion est limitée par des plans cristallins ce sont les plans atomiques, mis à jour par le début de l'attaque, qui ont les plus fortes vitesses de dissolution. Souvent aussi cette figure en creux montre des "faces" courbes.

Ces figures de corrosion méritent un intérêt spécial, car, par leurs formes, elles caractérisent les symétries des faces sur lesquelles elles se sont produites.

Par exemple les faces p et $e^{1/2}$ qui forment la pyramide terminale des quartz α, sont souvent identiques entre elles (voir livre I) mais les figures de corrosion n'y sont pas les mêmes.

De même, on peut distinguer facilement un quartz droit d'un quartz gauche, ou les domaines maclés (macles de l'Oisans et du Brésil) d'un cristal de quartz composite (voir p. 81) : c'est une pratique courante dans l'industrie du quartz de tester ainsi, par une attaque à l'acide fluorhydrique, les échantillons de quartz avant de les tailler.

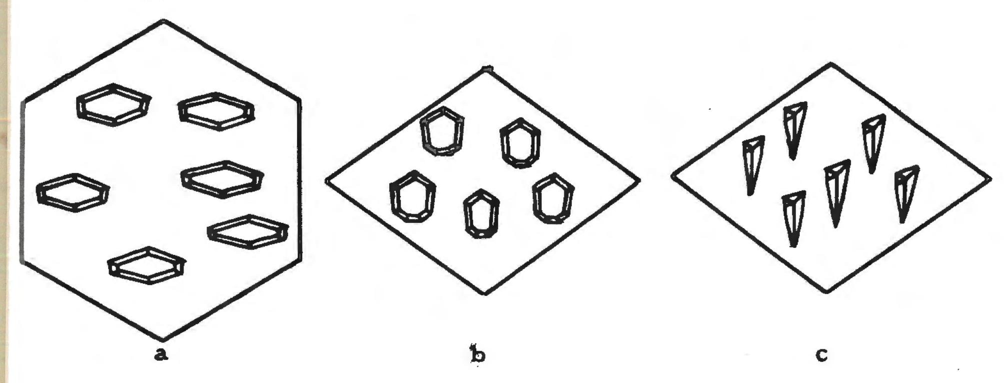


Fig. 149
a) Figure de corrosion monoclinique sur une lamelle hexagonale de mica
b) Figure de corrosion de la calcite sur la face de clivage
c) Figure de corrosion de la dolomie sur la face de clivage.

Autre exemple : on peut distinguer facilement, après attaque à l'acide chlorhydrique, un échantillon de calcite d'un échantillon de dolomie : la première est holoèdre, la seconde est hémièdre centrée.

Lorsqu'on a affaire à un échantillon polycristallin, on constate que la dissolution commence par les "joints de grains" par lesquels les grains cristallins sont en contact : on admet en effet que le contact, à l'échelle atomique, se traduit par une zone intermédiaire, dont la structure, affrontée aux réseaux des deux grains, est très bouleversée (structure de dislocation allant peut être jusqu'à une structure amorphe), et par suite la résistance aux agents chimiques plus faible.

EFFETS GALVANIQUES

Lorsque le cristal est un métal ou un semi-conducteur (1), la corrosion peut être activée par des effets galvaniques. Ceux-ci ne se produisent pas seulement dans l'eau ou les électrolytes : il suffit d'une atmosphère humide, pour qu'un film d'adsorption plus ou moins continu se forme à la surface et constitue un milieu électrolytique.

En présence d'eau (ou d'un film aqueux) le métal (ou le semi-conducteur) laisse plus facilement échapper les ions positifs (métal-

(1) La plupart des oxydes et des sulfures sont des semi-conducteurs.

liques) dont il est formé (voir livre I) : l'énergie de solvatation du cation se retranche en effet du travail qu'il faut fournir pour arracher un cation superficiel à la structure (énergie d'ionisation). Au repos, ces cations restent adsorbés à la surface du cristal, formant une couche électrostatique positive alors que les électrons libérés dans le cristal par cette ionisation, restent près de la surface, formant une couche électrostatique négative. L'existence de cette "couche double" est aujourd'hui communément admise.

La différence de potentiel qui correspond au passage à travers cette couche double ($V = 4\pi\sigma\ell$) est proportionnelle à la densité σ des charges et à l'épaisseur ℓ de la couche : d'ordinaire elle est de l'ordre du volt. σ et ℓ dépendent de la nature du cristal, mais aussi, pour un même cristal du plan cristallin qui constitue la surface.

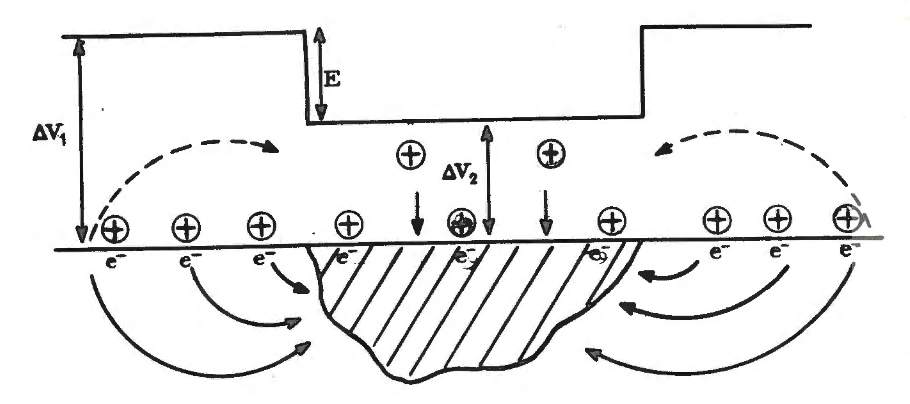


Fig. 150. - Effet galvanique d'une impureté : dégagement d'hydrogène.

Lorsqu'un alliage présente des impuretés microscopiques (et c'est ordinairement le cas) ou des domaines localisés de compositions différentes, il se constitue, sur chacun de ces domaines, des couches doubles différentes. Une différence de potentiel E apparait entre les deux domaines, et un courant galvanique s'établit entre l'impureté et le métal : par exemple, l'impureté sera la cathode de cette micropile.

Ce courant serait intense, si les phénomènes de polarisation (anodique et cathodique) n'intervenaient pas aussitôt. En réalité, il reste très faible ; mais, même très faible, il contribue à activer la corrosion du métal.

Sur les parties anodiques,

$$(M^{\ddagger})2e^- \rightleftarrows M^{\ddagger} + {}_2e^-$$

$(M^{\ddagger})2e^-$ représente symboliquement le métal (neutre). $M^{\ddagger}$ est le cation libéré et solvaté, e^- est l'électron qui reste dans le métal. Cette réaction correspond à une dissolution anodique du métal.

Les cations libérés vont vers la cathode en suivant des trajectoires dans le liquide : les trajets suivis peuvent passer par le liquide, mais peuvent aussi ne pas abandonner le film d'adsorption.

Dans la partie cathodique, on peut prévoir deux réactions :

$$M^{\ddagger} + {}_2e^- \rightleftarrows (M^{\ddagger})2e^-$$

qui correspond au dépôt du métal sur l'impureté,

$$_2H^+ + {}_2e^- \rightleftarrows H^2$$

qui correspond à un dégagement d'hydrogène.

Le potentiel d'électrode de l'ion H^+ étant moins élevé que celui de la plupart des autres cations, c'est généralement cette réaction qui sera observée.

Une autre possibilité peut se présenter en présence d'oxygène dissout, ou dans un milieu oxydant :

$$O + H_2O + {}_2e^- \rightleftarrows {}_2OH^-$$

Les anions ainsi formés, remontent le champ, et, rencontrant les cations vont précipiter l'hydrate insoluble :

$$_2OH^- + M^{\ddagger} \rightleftarrows M(OH)_2$$

Si cette réaction se produit dans le liquide, le précipité obtenu sera dispersé (floconneux) ; mais, si les cations et les anions n'ont pas quitté le film d'adsorption, il existe alors une possibilité pour que le précipité, formé au contact du métal, constitue une pellicule d'hydroxyde, plus ou moins compacte, plus ou moins adhérente au métal.

PELLICULES DE CORROSION

Les pellicules de corrosion les mieux étudiées sont celles qui apparaissent sur les métaux, par oxydation à l'air sec ou humide. Ces pellicules sont quelquefois visibles à l'oeil nu et peuvent être détachées mécaniquement ; quelquefois elles donnent lieu à des couleurs d'interférence ; alors leur épaisseur est de l'ordre du micron. Très souvent elles sont parfaitement invisibles et ne peuvent être mises en évidence que par le microscope électronique ou par diffraction électronique : ainsi l'aluminium est toujours recouvert d'une couche d'alumine dont l'épaisseur n'excède pas 100 Ångstroms.

Si la pellicule ne s'accroit pas en épaisseur c'est parce qu'elle est pratiquement imperméable au métal et à l'oxygène.

Si elle était perméable au métal, la pellicule s'accroitrait par sa surface ; si elle était perméable à l'oxygène, elle s'accroitrait en profondeur.

On a étudié attentivement les processus de diffusion dans ces pellicules d'oxydes, qui comme la plupart des oxydes, présentent la propriété d'être semi-conductrices.

On admet aujourd'hui que ce ne sont pas les atomes neutres qui diffusent, mais des ions positifs et négatifs accompagnés d'électrons ou de "trous" d'électron, avec ou sans diffusion de sites vacants métalliques.

Un premier processus pourrait être le suivant :

- au contact métal-pellicule :

$$(M^{\pm})2e^- \rightleftharpoons M^{++} + {}_2\, e^-$$

- au contact air-pellicule :

$$1/2\ O^2 + {}_2\, e^- \rightleftharpoons O^{--}$$

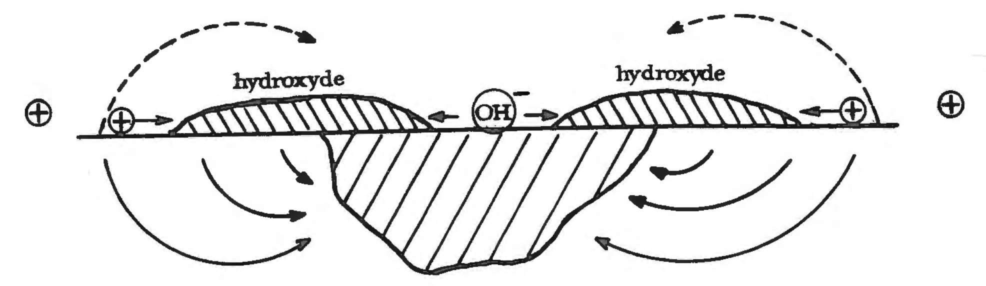


Fig. 151. - Effet galvanique d'une impureté : formation d'une pellicule d'hydroxyde.

dans ce cas la diffusion serait du type Frenkel (voir p. 35) et la conductibilité du type N (voir livre IV).

Un autre processus est envisagé :

$$(M^{\pm})2e^- \rightleftharpoons M^{\pm} + {}_2\, e^-$$

$$1/2\ O^2 \rightleftharpoons O^{--} + \boxed{M} + {}_2 \oplus$$

où $\boxed{M}$ représente un site vacant métallique dans la structure de l'oxyde et $\oplus$ un trou d'électron.

Lorsque $M^{\pm}$ se combine à O^{--}, les électrons viennent remplir les "trous".

Dans ce cas, la diffusion serait du type Schottky (voir p. 36) et la conductibilité du type P (voir livre IV).

L'intérêt de ces schémas est de permettre de relier la vitesse de corrosion (d'épaississement de la pellicule) à des valeurs mesurables : conductibilité, énergie libre d'activation de diffusion, énergie libre de formation d'un site vacant.

Une condition essentielle pour qu'une pellicule soit imperméable est qu'elle soit continue, homogène, sans fissure.

Pour qu'une couche soit homogène, il faut, semble-t-il que le volume moléculaire de l'oxyde soit au moins égal à celui du métal (Pilling et Bedworth).

Ainsi le magnésium donne des pellicules fissurées, perméables, non protectrices :

$$V_{MgO} / V_{Mg} = 0,79$$

l'aluminium et le zinc au contraire donnent des pellicules protectrices

$$V_{Al_2O_3} / V_{Al} = 1,24$$

$$V_{ZnO} / V_{Zn} = 1,57$$

Il faut probablement tenir compte des pressions qui peuvent apparaitre si les rapports des volumes moléculaires sont trop élevés : par suite des pressions, la couche aura tendance à se "gondoler" dès qu'elle aura dépassé une certaine épaisseur, et à se fissurer. C'est peut-être le cas pour le fer :

$$V_{Fe_2O_3} / V_{Fe} = 2,16$$

Le diffractographe électronique permet, lorsque les circonstances sont favorables d'étudier ces pellicules protectrices, d'en déterminer leur structure par diffraction électronique.

Ainsi les couches de SnO et SnO_2 qui se forment à basse température sur l'étain semblent amorphes. Elles ne deviennent cristallines que si l'oxydation s'effectue au-dessus de 135°.

La plupart du temps les couches sont cristallines : par exemple les pellicules de ZnO sur le zinc : l'épaisseur de cette couche est pourtant d'une dizaine de périodes de ZnO ; cependant on peut noter un certain degré d'épitaxie des cristallites de ZnO sur le zinc.

Cu_2O qui se forme sur le cuivre à basses températures (au-dessous de 225°) est fixé épitaxiquement sur le cristal métallique (au dessus de 320° la pellicule est formée de CuO).

Par l'étude des structures de pellicules minces, on espère pouvoir déterminer les conditions d'adhésion entre la pellicule et le métal : sans forte cohésion la pellicule est fragile et ne joue plus son rôle protecteur.

INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES


BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ
BORDEAUX

Composition - Impression
par les procédés
" TYME - OFFSET "

ACHEVÉ D'IMPRIMER
LE 20 MARS 1959
SUR LES PRESSES DE
J. & R. SENNAC
54, Fbg Montmartre, 54
PARIS (9e)

N° Dépôt légal Éditeur N° 811
N° Dépôt légal Imprimeur N° 8 923

IMPRIMÉ EN FRANCE V

Cours de Cristallographie — Livre II. Cristallographie physico-chimique. — 1959